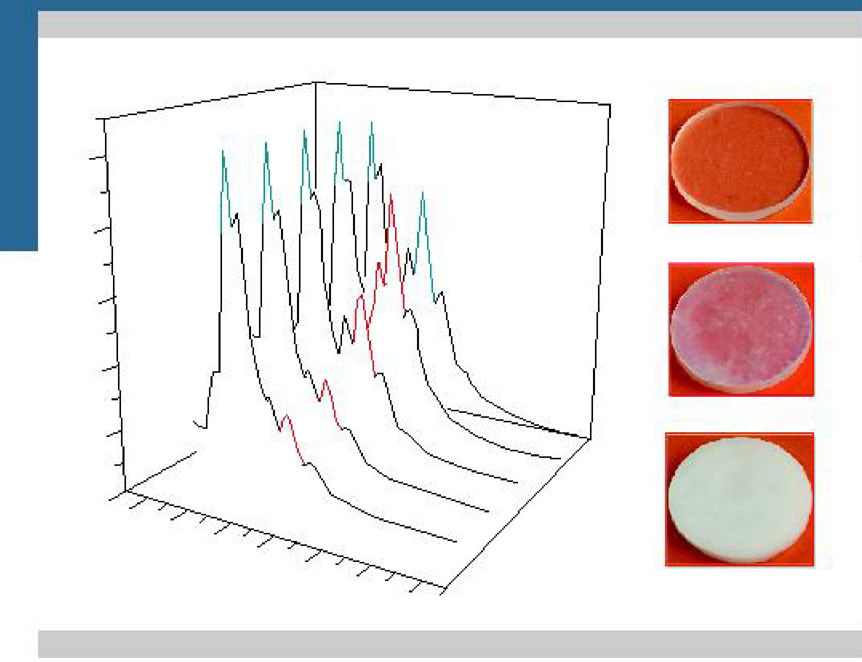


"十一五"国家重点图书出版规划项目

现代化学基础丛书 23

有机及高分子化合物结构研究中的光谱方法

薛 奇 编著



科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版
“十一五”国家重点图书出版规划项目
现代化学基础丛书 *23*

有机及高分子化合物结构研究中的光谱方法

薛 奇 编著

科 学 出 版 社
北 京

内 容 简 介

现代物理技术及大型分析仪器的迅速发展，为有机化合物及高分子化合物的结构研究提供了有利条件。为了帮助读者充分了解仪器的光学、电学、磁学等功能，并熟悉该领域的最新动态，本书着重介绍了有机、高分子化合物基团频率分析及各类仪器在结构研究中的应用。书中结合作者多年在光谱研究中的实践经验和文献，列举了许多典型应用实例，是为本书的一大特色。本书对光谱的理论原理只做简要介绍，而大量地列举了研究实例，从实际运用的角度讲述了相关概念、理论及其实验方法。书中的红外、拉曼光谱章节列举了大量常用的实验方法及常见有机及高分子化合物的谱图，并配以相应的讲解；核磁共振章节更是结合大量研究实例，详细介绍了在各种高分子体系结构研究中所采用的固体核磁共振实验方法，为渴望学习相关知识的科研工作者以及研究生提供了理论和实验指导。

本书可作为高等院校有机化学、高分子化学与物理、高分子材料等专业研究生和高年级本科生的教学参考书，也可供相关领域的科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机及高分子化合物结构研究中的光谱方法／薛奇编著．—北京：科学出版社，2011

（“十一五”国家重点图书出版规划项目· 现代化学基础丛书 23）

ISBN 978-7-03-030205-2

Ⅰ．①有…　Ⅱ．①薛…　Ⅲ．①有机材料：高分子材料－光谱分析－研究　Ⅳ．①TB324　②O621．15

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2011）第 020001 号

责任编辑：周巧龙／责任校对：朱光兰

责任印制：钱玉芬／封面设计：陈　敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

http://www.sciencep.com

印刷

科学出版社发行　各地新华书店经销

*

2011 年 3 月第　一　版　　开本：B5（720×1000）

2011 年 3 月第一次印刷　　印张：22 1/4

印数：1—3 000　　字数：438 000

定价：65.00 元

（如有印装质量问题，我社负责调换）

《现代化学基础丛书》编委会

《现代化学基础丛书》序

如果把牛顿发表“自然哲学的数学原理”的1687年作为近代科学的诞生日，仅300多年中，知识以正反馈效应快速增长：知识产生更多的知识，力量导致更大的力量。特别是20世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲，发展的速度空前迅速。

在科学技术的各个领域中，化学与人类的日常生活关系最为密切，对人类社会的发展产生的影响也特别巨大。从合成DDT开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料，把农业生产推到了前所未有的高度，以致人们把20世纪称为“化学农业时代”。不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活，使材料科学成为了20世纪的一个主流科技领域。化学家们对在分子层次上的物质结构和“态-态化学”、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而快速深入。

也应看到，化学虽然创造了大量人类需要的新物质，但是在许多场合中却未有效地利用资源，而且产生了大量排放物造成严重的环境污染。以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起。

在21世纪开始之时，化学正在两个方向上迅速发展。一是在20世纪迅速发展的惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展；二是全方位的“绿色化”，即使整个化学从“粗放型”向“集约型”转变，既满足人们的需求，又维持生态平衡和保护环境。

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状，科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》。丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主，介绍这些学科领域目前发展的重点和热点，并兼顾学科覆盖的全面性。丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物，希望能为化学在新世纪的发展起积极的推动作用。

朱清时

前　　言

高分子科学是材料科学与工程中最重要的分支之一，在工农业生产和国防建设中发挥着日益重要的作用。同时，高分子科学又是与高技术及生命科学密切相关的研究领域。用光谱方法研究高分子结构并确定其与性能的关系，是高分子科学研究的一个重要方面，它为设计新材料和探索生命之谜提供了必不可少的研究基础。

20 世纪 90 年代中期，在国家教委高等院校化学教学指导委员会高分子化学教材建设组的支持之下，我编写了《高分子结构研究中的光谱方法》，该书被推荐为“八五”规划的研究生教学参考书，曾经得到许多高分子研究工作者的青睐。20 年来，现代电子学、光学及计算机技术的迅速发展，不断地为光谱技术的更新与发展提供了新的物理方法。为了使读者了解日益革新的光谱技术，把高分子结构研究提高到一个新的水平，本人结合数十年的研究工作经验，对该书重新进行了编写。

与原书相比，本书删除了一些较为陈旧的、目前已较少采用的研究内容，强化了光谱识别的基本知识，补充了最新发展的光谱方法及应用成果，探索了主要光谱方法在高分子结构研究中的发展趋势。每章又调整、补充了一些较新的研究文献。修订较大的章节有：

第 3 章　大幅度增加了有机化合物官能团及高分子化合物[①]特征频率的振动归属的介绍及实例，有利于提高研究工作者识别光谱的能力。有些光谱图例中采用了研究工作者所熟知的英文缩写，这些缩写所对应的中文全称，可以在本章末的附录中找到。

第 5 章　综述了拉曼光谱试验方法的发展，尤其是表面增强拉曼散射光谱技术制样方法的最新发展。

第 6 章　描述了核磁共振脉冲序列的基本研究方法，并介绍了最新发展起来的质子固体核磁共振研究技术。

第 7 章和第 8 章　分别介绍了荧光光谱中荧光共振能量转移技术及新近发展起来的用于表征表/界面结构的和频振动光谱技术。

---

① 高分子化合物，常简称为高分子、高聚物或聚合物。本书几种称谓均有使用，未强求形式的统一。特此说明。

本书的特点是：①加强了对光谱研究基本技术的介绍，尤其是通过实例，展示了有机化合物官能团红外与拉曼光谱中的频率归属；②介绍了光谱技术发展中最新的研究方法；③在方法介绍的同时强调了系统的思维方法，希望读者从发展创新的角度掌握各种研究方法。

本书的出版得到了国家科学技术学术著作出版基金的资助。本书在编写过程中，得到了游效曾、江明二位院士的热诚推荐，并得到了武培怡、陈葳、陶芳芳、周东山、王晓亮、卢晓琳、朱丽丽、徐洁、李林玲、刘洋、江伟、陈娇等同志的支持和帮助，在此深表感谢。此外，还要感谢科学出版社周巧龙同志在审稿、编辑本书时付出的辛勤、细致的劳动。

由于本人的知识范围有限，本书的缺点与不足之处在所难免，热诚欢迎广大读者批评指正。

薛　奇

2010 年 12 月 26 日于南京大学

目　录

第1章　电磁辐射与光谱学

在详细地介绍用于有机、高分子化合物结构研究的各种类型的光谱技术之前，本章先讨论一般光谱测量中的某些共同点。所有的光谱技术都依赖于所研究的样品对电磁辐射的吸收或发射。光谱实验通常包括对两个实验参数的测定：样品所吸收或发射的电磁辐射的频率以及吸收或发射的强度[1,2]。对于高分子的结构研究来说，主要考虑吸收光谱[3,4]。

1.1　电磁辐射的性质

辐射有许多明显不同的形式，如可见光、红外线、无线电波、X射线以及γ射线等。按照波动模型，所有这些辐射可以描述为振动着的电场和磁场。例如，在z方向传播的辐射是由相互垂直并且都垂直于y方向的电场和磁场所组成的，图1.1表示了平面偏振辐射场。选择偏振辐射是为了简化问题的讨论，因为除了在x-z平面中的电场外，其余电场均被滤去。波在z方向以光速c(3×10^{10} cm·s^{-1}) 传播，辐射的强度与y和x轴上投影所得的波的振幅成正比。在任一给定时间，在z轴的不同点上，波的电场强度以及磁场强度不同。图1.1中标出了辐射的波长为λ，上面所列举的显然不同的辐射形式就是缘于波长长短的不同。如果辐射仅由一种波长所组成，则称之为单色的。多色辐射可以分离成实质上是单色的光束。对于紫外、可见、红外辐射而言，可以用棱镜或光栅来获得单色光。

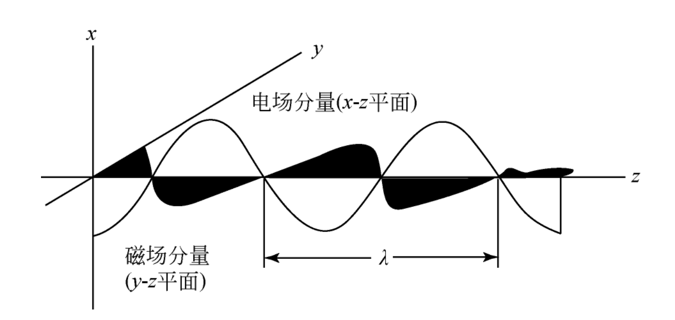


图1.1　平面偏振电磁辐射的电场分量和磁场分量

在讨论振动和电子光谱时，我们关心的是辐射的电场分量与分子体系之间的相互作用，这种相互作用导致分子吸收辐射。在核磁共振研究中关心的是分子与

辐射的磁分量相互作用[3]。

1.2　电磁辐射与分子的相互作用

所有的光谱的测量都取决于粒子（即所研究的体系）和电磁波的某种类型的相互作用。为了要和电磁波的电场相互作用，所研究的体系必须有一定的电荷分布，当体系从始态跃迁到终态时，这种电荷分布应发生变化。这样的跃迁是由体系中的原子或分子中变化着的偶极矩与光波的电场或磁场相互作用所产生的，这些跃迁称为电偶极子跃迁或磁偶极子跃迁。

对于给定的跃迁，电磁波和样品变化着的偶极矩之间相互作用的大小是由称为跃迁矩 $\boldsymbol{R}^{kn}$ 的量来给定的。跃迁矩是一个矢量，由式（1.1）定义

$$\boldsymbol{R}^{kn} = (\Psi_k^* \mid \hat{\mu} \mid \Psi_n) \tag{1.1}$$

式中：$\hat{\mu}$ 是适于所研究体系的偶极矩算符；Ψ_k^* 是跃迁之前状态的波函数；Ψ_n 是终态的波函数。只有当跃迁矩不为零时，体系才从电磁波中吸收能量。设 P_{kn} 为把体系暴露在电磁辐射下一秒钟时间里从始态 Ψ_k^* 激发到终态 Ψ_n 的概率，可表示为

$$P_{kn} = B_{kn}\rho(\nu_{kn}) \tag{1.2}$$

式中：B_{kn} 是跃迁的一个性质，称为诱导吸收系数；$\rho(\nu_{kn})$ 为辐射的能量密度；ν_{kn} 为电磁辐射的频率。诱导吸收系数与跃迁矩有下列关系

$$B_{kn} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \left| \boldsymbol{R}^{kn} \right|^2 \tag{1.3}$$

这就是理论计算的吸收强度。

包含在吸收强度中的第二个因素是状态 Ψ_k^* 和 Ψ_n 的集居数的差别。在分子能够从状态 Ψ_k^* 激发之前，这个状态的集居数必须不为零。如果两个状态的集居数是相等的，也观察不到吸收现象[3]。

1.3　电磁辐射的能量单位

一个体系吸收的电磁辐射的能量，总是等于体系的两个允许状态之间的能量差。若用 ΔE 表示这两个状态之间的能量差，与之相匹配的辐射波长 λ 可由式（1.4）表示

$$\Delta E = hc/\lambda \text{ 或 } \lambda = hc/\Delta E \tag{1.4}$$

式中的能量以电子伏［特］（eV）表示，$1\text{eV} = 1.6022 \times 10^{-19}\text{J}$；$h$ 是普朗克（Planck）常量，$h = 6.625 \times 10^{-34}\text{J·s}$；$c$ 为光速，$c = 3 \times 10^8\text{m·s}^{-1}$；$\lambda$ 为波长。式

(1.4) 将辐射的波动模型和粒子模型联系起来了。吸收一个量子的能量 hc/λ，将使一个分子升到较高的能量状态。

Planck 关系式允许吸收辐射的能量用波长单位来表示。最常用的波长单位是埃（Å）、纳米（nm）和微米（μm），它们各自为 10^{-8}cm，10^{-7}cm 和 10^{-4}cm。

波长的倒数 $1/\lambda$ 与能量成正比。$1/\lambda$ 就是波数，用 $\tilde{\nu}$ 来表示，它的因次是 cm^{-1}。以 μm 为单位的波长及以 cm^{-1} 为单位的波数都是红外光谱中常用的单位，它们的转换关系是

$$\tilde{\nu}(cm^{-1}) = \frac{1}{\lambda(cm)} = \frac{1}{\lambda \times 10^{-4}(\mu m)} \tag{1.5}$$

1.4　对应于各类辐射的光谱技术

图 1.2 表示了各类辐射的波数以及分子或原子吸收或反射电磁波后相应的状态变化区域。例如，分子吸收了可见或紫外光后，引起了价电子的变化。又如，样品吸收了红外辐射后，引起了振动及转动能级的跃迁。

图 1.2 表明，可见光部分在整个光谱中仅占极小的区域。辐射的能量愈高，则波长愈短，频率愈高而波数愈大。

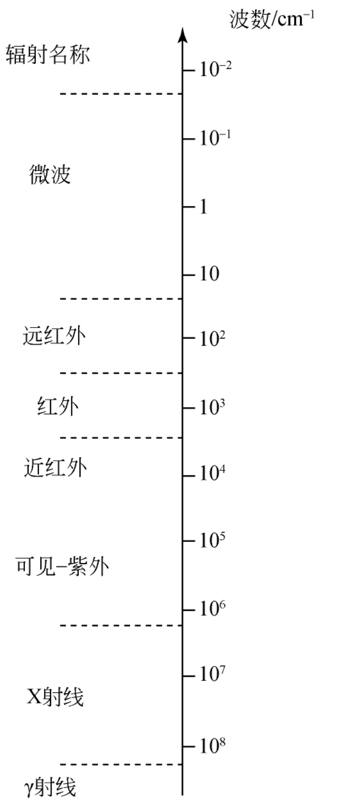


图 1.2　各种电磁辐射的波数范围

对应于不同能量的电磁辐射，人们创造了不同的光谱技术[3-6]。我们将各种类型的光谱按照所用辐射的量子增大的顺序列出来，并给予简要的描述。

(1) 核磁和核四极共振波谱（NMR）：这种类型的波谱使用了电磁波谱中无线电频率区域的一部分（即射频区），通常是 5～100MHz，核磁共振波谱检测出在外加磁场中核自旋状态之间的跃迁，四极共振波谱检测出核自旋能级的分裂。

(2) 电子自旋共振波谱（ESR）：如果把包含未成对电子，例如有机物的自由基或某些过渡金属离子的样品放在外加磁场中，就可以用微波区域内的辐射诱导出不同的电子自旋状态之间的跃迁。微波的特征在于它是速调管和磁子所产生而不是由 LC（电容、电感）回路产生的，通常是用波导（圆形或矩形截面的空心管）传输的。

（3）纯转动光谱：在这类光谱中，观察到的是分子不同转动状态之间的跃迁。HCl，HF 等分子的转动跃迁则发生在远红外区。

（4）振动（红外）和振动－转动光谱：分子中振动状态之间的跃迁是在电磁波谱的红外区内吸收能量。常规的红外光谱仪通常扫描在 $200cm^{-1}$ 到 $4000cm^{-1}$ 的范围，这些能量相应于 50μm 到 2.5μm 的波长范围。

（5）拉曼光谱：用拉曼（Raman）光谱来测定振动跃迁能级，是观察散射光的频率而不是吸收光的频率。一般是用光谱的可见区域中的一束强单色光冲击样品，并且在与入射光束成直角的方向上观察散射光的强度。大部分的散射光与入射光具有相同的频率，但是有一小部分的散射光具有与入射光不同的频率。这些弱谱线之间、弱谱线和主要谱线之间的能量差就相当于所研究体系中的振动和转动跃迁。

（6）电子光谱：在电子光谱中，观察到的是原子和分子的允许电子状态之间的跃迁。这种跃迁发生在一个广泛的能量范围内，包括可见、紫外和真空紫外区域。它们分别对应于 8000～4000Å，4000～1800Å 和 1800～50Å 的极限范围。

（7）X 射线及与 X 射线有关的谱学方法：当一个电子从原子内层被移开而使原子处于受激态时，通常将使该原子某一外层的一个电子转移到该内层，并以 X 射线形式发射出能量。

X 射线在化学分析中的应用可以有好几种方法。第一种方法是 X 射线发射光谱，当受激元素发出 X 射线时，其波长即为该元素的特征，其强度则正比于受激原子的数目。

第二种方法为利用不同材料对 X 射线的不同吸收作用，即 X 射线的吸收光谱。

第三种方法是利用 X 射线从晶体平面的衍射（衍射分析法）。这一方法取决于 X 射线的波动特征和晶体内晶面的有规律的间距，虽然衍射法也能用于定量分析，但在实际应用上常用于晶相的定性鉴定。

（8）γ 射线或穆斯堡尔（Mössbauer）波谱：γ 射线涉及原子核内部的能级变化。人们发现，γ 射线的发射和吸收能够以无反冲方式发生，尤其是 ^{57}Fe 和 ^{119}Sn 化合物的 γ 射线发射具有极狭窄的特征，可以用来构成一种极其灵敏的时间测量仪。实验室中，穆斯堡尔波谱主要用于含铁化合物的研究。

对应于不同能量的辐射，产生了不同的光谱技术。化学家所研究的光谱技术有微波区的核磁共振波谱和电子自旋共振波谱，可见紫外光区的紫外和可见吸收光谱，红外光区的红外吸收光谱和拉曼散射光谱，以及 X 射线光谱[7]。

高聚物样品由于其相对分子质量大而又多分散性，其结构分析的其本原理与小分子化合物相似。但由于高聚物的结构复杂，往往需对近代物理方法或分析数

据作特殊的处理，才能得到满意的结果。本书将着重讨论一般实验室最常用的高分子表征技术，如红外与拉曼光谱、核磁共振波谱以及用于表面结构研究的新近发展起来的和频共振光谱。

表/界面的研究是一个多学科交叉的课题，需要用到多方面的知识，如材料物理、材料化学和表/界面物理化学等，其研究价值直接涉及多种应用领域，如电子材料、复合材料、金属防腐蚀，甚至生物探针和生物相容性等。探测界面上存在的分子结构及其排列方式是研究高分子表/界面的一个核心问题。常规的一些表/界面研究技术，如常用的扫描电镜（scanning electron microscopy）观测断裂面形态、X 射线光电子能谱（X-ray photoelectron spectroscopy）、俄歇电子能谱（Auger electron spectrosocopy）和 X 射线衍射（X-ray diffraction）等都需要探测断裂界面的化学组成，而材料断裂后界面产生的信号已经不是原位（*in situ*）的，界面的某些信号已经在断裂过程中丢失了。另外，上述的表征技术都会受到材料本体的干扰，本体的信号甚至会超过表/界面产生的信号。一般来讲高分子材料是光学透明的，只要采用合适的频率，在光路可以达到的地方，就会产生分子振动信号，所以光学表征是一种理想的无损检测技术。可以用作表/界面无损检测的主要技术有表面增强拉曼光谱（surface enhanced Raman spectroscopy，SERS）和反射－吸收式傅里叶变换红外光谱（reflection-absorption Fourier transform infrared spectroscopy，RA-FTIR）等。近来，一种新颖的二阶非线性光学技术“和频共振光谱”（sum frequency generation vibrational spectroscopy，SFG）发展迅速。由于这种表征技术本身所具有的表/界面选择性和对分子基团取向的敏感性，它迅速成为研究物质表/界面的一种有力工具。目前，和频共振光谱在高分子材料、小分子自组装、表面催化和生物材料的研究等方面都有广泛的应用[8,9]。本书将介绍怎样利用和频共振光谱研究高分子表/界面的结构[10-11]。

参 考 文 献

[1] Koenig J L. Spectroscopy of Polymer. 2nd Edition. New York：Elsevier，1999.

[2] R. S. 狄拉果．化学中的物理方法．游效曾等译．北京：高等教育出版社，1991.

[3] 周其凤，程正迪．高分子科学与技术前沿课题．北京：北京大学出版社，2004.

[4] 张俐娜，薛奇，莫志深，金熹高．高分子物理近代研究方法．武汉：武汉大学出版社，2003.

[5] 梁映秋，赵文远．分子振动和振动光谱．北京：北京大学出版社，1990.

[6] 吴国祯．分子振动光谱学基础，北京：化学工业出版社，1990.

[7] 莫志深，张宏放．晶体聚合物和 X 射线衍射．北京：科学出版社，2003.

[8] Shen Y R. The Principles of Nonlinear Optics. New York：Wiley，1984.
[9] Chen Z. Shen Y R，Somorjai G A. Ann Rev Phys Chem，2002，53：437～465.
[10] Lu X L，Li D W，Kristalyn C B，Han J L，Shephard N，Rhodes S，Xue G，Chen Z. Macromolecules，2009，42：9052～9057.
[11] Lu X L，Han J L，Shephard N，Rhodes S，Martin A D，Li D W，Xue G，Chen Z. J Phys Chem B，2009，113：12944～12951.

第 2 章　振动光谱的基本原理及经验方法

2.1　红 外 光 谱

振动光谱，尤其是红外光谱是检测高分子材料组成与结构的最重要方法之一。红外光谱和原子光谱一样，只有应用量子理论才能得到阐明。普朗克和爱因斯坦（Einstein）提出量子论以后，原子物理学和结构化学的进展又迫切要求对分子结构进行更深刻的认识，而红外等光谱法比经典的化学方法对分子结构可以提供更为精确的图像，于是人们对双原子分子进行了系统的研究，建立了一套完整的理论[1]，随后在量子力学的基础上又建立了多原子分子光谱的理论基础[2]。但是对于高分子化学工作者大量碰到的复杂分子红外光谱来说，理论分析还存在一定的困难。然而，人们非常善于用经验的方法解决许多理论上一时悬而未决的实际问题，高分子红外光谱定性分析就是其中一例[3]。红外光谱及拉曼光谱技术已经广泛地用来鉴别高聚物，定量地分析化学成分，并用来确定构型、构象、支链、端基及结晶度。除此之外，高聚物材料中的添加剂、残留单体、填料、增塑剂的鉴定都可以用红外光谱法完成。现在红外光谱技术已成为有机高分子化合物结构分析最成熟的分析手段之一[4-6]。

2.1.1　双原子分子振动模型

如第 1 章中所讨论的，红外区辐射光子所具有的能量与分子中振动跃迁所需的能量相当。我们用双原子分子振动的经典力学——谐振子模型来处理，把两个原子看作由弹簧联结的两个质点，如图 2.1 所示。根据这样的模型，双原子分子的振动方式就是在两个原子的键轴方向上做简谐振动。

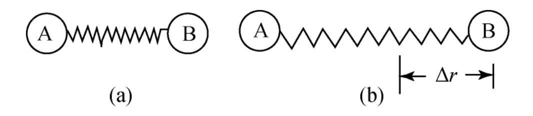


图 2.1　由弹簧联结的两个质点的平衡位置的位移

（a）收缩；（b）伸长

按照经典力学，简谐振动服从胡克定律，即振动时恢复到平衡位置的力 F 与位移 x 成正比，力的方向与位移方向相反。用公式表示，即

$$F = -kx \tag{2.1}$$

式中：k 是弹簧力常数，对分子来说，就是化学键力常数。根据牛顿第二定律，$F = ma = m\frac{d^2x}{dt^2}$，则

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -kx \tag{2.2}$$

式（2.2）的解为

$$x = A\cos(2\pi\nu t + \phi) \tag{2.3}$$

式中：A 为振幅（即 x 的最大值）；ν 为振动频率；t 为时间；ϕ 为相位常数。

将式（2.3）对 t 求两次微商，再代入式（2.2），化简即得

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \tag{2.4}$$

用波数表示，则

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{m}} \tag{2.5}$$

对双原子分子来说，用折合质量 μ 代替 m，则

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{2.6}$$

式中：$\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$。

双原子分子的振动行为用上述模型描述的话，分子的振动频率可用式（2.6）计算。化学键越强，相对原子质量越小，振动频率越高。

例如分子式中 C—H 键伸缩振动频率 ν 可计算如下：

$$\mu = \frac{1 \times 12}{1 + 12} = 0.92$$

$$k_{C-H} = 5 \times 10^{-8}\,\mathrm{N \cdot \AA^{-1}}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{5}{0.92}} = 3000(\mathrm{cm^{-1}})$$

与实验值基本一致。例如 $CHCl_3$ 的 C—H 伸缩振动频率是 $2915\mathrm{cm^{-1}}$。

上述双原子分子的势能为

$$V = \frac{1}{2}kx^2 \tag{2.7}$$

根据量子力学，求解体系能量的薛定谔方程为

$$\left(\frac{-h}{8\pi^2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\right)\Psi = E\Psi \tag{2.8}$$

解为

$$E = \left(v + \frac{1}{2}\right) hc\,\tilde{\nu} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{2.9}$$

式中：$v = 0, 1, 2, 3, \cdots, n$，称为振动量子数。

实际上双原子分子并非理想的谐振子，其势能曲线也不是数学抛物线。分子的实际势能随着核间距离的增大而增大，当核间距增大到一定值后，核间引力不再存在，分子离解成原子，势能为一常数。

按照非谐振子的势能函数求解薛定谔方程，体系的振动能为

$$E(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) hc\,\tilde{\nu} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 hc\,\tilde{\nu} + \cdots \tag{2.10}$$

即非谐振子的振动能应对式（2.9）加校正项。

2.1.2　多原子分子的简正振动

多原子分子的振动比双原子分子要复杂得多。要描述多原子分子各种可能的振动方式，必须确定各原子的相对位置。在分子中，N 个原子的位置可以用一组笛卡儿坐标来描写，而每个原子的一般运动可以用三个位移坐标来表达。因此该分子被认为有 $3N$ 个自由度。但是，这些原子是由化学键构成的一个整体分子，因此还必须从分子整体来考虑自由度，分子作为整体有三个平动自由度和三个转动自由度，剩下 $3N-6$ 才是分子的振动自由度（直线型分子有 $3N-5$ 个振动自由度）。每个振动自由度相应于一个基本振动，N 个原子组成一个分子时，共有 $3N-6$ 个基本振动，这些基本振动称为分子的简正振动。

简正振动的特点是，分子质心在振动过程中保持不变，所有的原子都在同一瞬间通过各自的平衡位置。每个正则振动代表一种振动方式，有它自己的特征振动频率。

例如，水分子由 3 个原子组成，共有 $3 \times 3 - 6 = 3$ 个简正振动。它们分别是对称伸缩振动、反对称伸缩振动和弯曲振动，如图 2.2 所示。

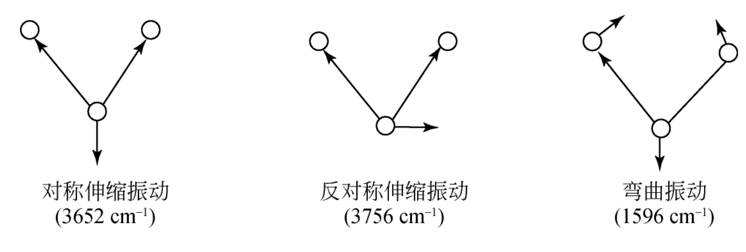


图 2.2　水分子的简正振动

又如二氧化碳（CO_2）是三原子线型分子，它有 $3N-5=4$ 个简正振动，如图 2.3 所示。

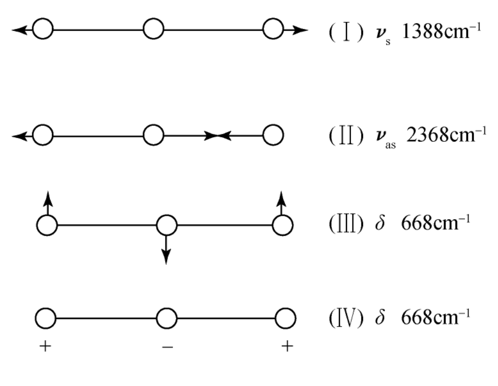


图 2.3 CO_2 分子的简正振动

图中（Ⅲ），（Ⅳ）两种弯曲振动方式相同，只是方向互相垂直而已。两者的振动频率相同，称为简并振动。（Ⅰ）为对称伸缩振动，在振动时无偶极矩的变化，所以显示红外非活性。因此在 CO_2 的振动光谱中，仅在 $2368cm^{-1}$（反对称伸缩振动）及 $668cm^{-1}$（弯曲振动）附近观察到两个吸收带。但在对称伸缩振动中，极化度发生了变化，因而是拉曼活性的。

2.2 拉曼散射

拉曼光谱是一种散射光谱，它与振动及转动跃迁有关，在这方面它与红外光谱相似。由于选择规则不同，拉曼光谱得到的信息常常补充了红外研究的不足，并且提供了有价值的结构资料[7]。

在拉曼实验中，用单色光照射样品，而在与入射光垂直的方向上观察散射光（图 2.4）。用光谱仪测定散射光的光谱，发现有两种不同的散射现象，一种叫瑞利散射，另一种叫拉曼散射。

频率为 ν°，能量为 $h\nu^\circ$ 的入射光量子可以与分子碰撞并以不变的频率散射。这称为瑞利（Rayleigh）散射。当分子处在辐射向量场中时，分子中的电子被强迫以与辐射相同的频率进行振动，振动偶极子在所有方向上辐射能量并引起瑞利散射。如果光量子在过程中确实被吸收，并重新发射，这就是荧光。散射与荧光之间的差别非常微妙，它与光量子和分子碰撞形成物种的寿命有关。

散射过程相当于分子与光量子的弹性碰撞。在非弹性碰撞中（即拉曼散射），处于振动基态的分子从光量子那里接受能量，被激发到较高的振动态，而入射辐射则变成具有能量 $h(\nu^\circ - \nu_v)$ 的散射。在垂直方向测量到的光中，可以检测到频率为 $\nu^\circ - \nu_v$ 的线，称为斯托克斯（Stokes）线，如图 2.5 所示。如果它

是红外活性的话，则 ν_v 的测量值与激发该振动的红外频率一致。

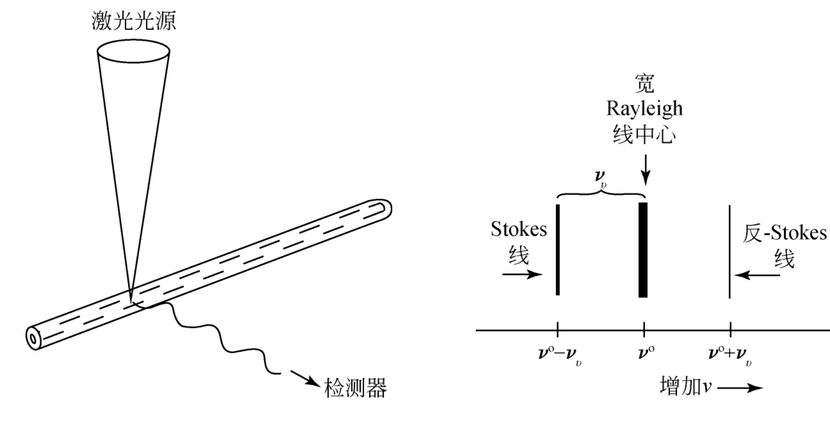


图 2.4　Raman 实验（示意图）

图 2.5　在 Raman 光谱中所观察到的谱线（示意图）

处于振动激发态 $\upsilon=1$ 的分子可以与频率 ν° 的入射光量子碰撞，该分子可以将其额外的能量给光子，而自己恢复到基态。散射的光子具有频率 $\nu^\circ+\nu_v$。该频率的光谱线叫作反斯托克斯线。斯托克斯线和反斯托克斯线的跃迁概率是相等的。但是，在正常情况下，分子大多处于基态，所以斯托克斯线比反斯托克斯线强得多，拉曼光谱分析多采用斯托克斯线。

相对而言，瑞利散射和拉曼散射是低效率过程。瑞利散射强度大约只有入射激发光源强度的 10^{-3}，而拉曼散射更弱，大约只有 10^{-6}。因而在这类实验中需要很强的光源。激光束可提供所需的强度（$10^2\sim10^3$mW），即使用很少的样品，也能得到满意的结果。

在红外光谱中，某种振动类型是否具有红外活性，取决于分子振动时偶极矩是否发生变化；而拉曼活性，则取决于分子振动时极化度是否发生变化。所谓极化度，就是分子在电场的作用下，分子中电子云变形的难易程度。极化度 α，电场 E，诱导偶极矩 μ_i 三者之间的关系为

$$\mu_i = \alpha E \tag{2.11}$$

也就是说，拉曼散射与入射光电场 E 所引起的分子极化的诱导偶极矩有关。拉曼谱线的强度正比于诱导跃迁偶极矩的变化。

2.3　分子对称性及振动光谱选择

对称性是分子结构的一项重要特性。分子对称性问题对于结晶化学和光谱等领域都是至关重要的。应用近代光谱法测定结构问题时，要求掌握对称性的知

识[8]。本节从分析分子的对称性着手，介绍通过群论的方法来计算分子的振动基频数，并判别它们是红外活性还是拉曼活性。

2.3.1 对称元素

从光谱学研究出发，分子的对称性将考虑五类对称元素。对应于这些元素的对称操作将分别讨论。

（1）对称中心或倒反中心：如果某分子中每个原子沿着通过其分子中心的一根直线运动，并在该中心的另一侧的同等距离上遇到另一个相同的原子，则称该分子具有一个对称中心或倒反中心。如果以直角坐标中心做对称中心，在坐标（x，y，z）处有一个原子，则在（$-x$，$-y$，$-z$）处就有一个相同的原子存在。具有对称中心的分子有很多，如二氧化碳、苯等。用于表示对称中心的符号是 i。

（2）恒等元素：在恒等操作中分子不发生变化，所有的分子都具有这种对称元素，通常用 I（或 E）表示。这个操作看起来似乎可有可无，但是有了这个概念才能按群论的数学形式处理对称元素。

（3）转动轴：如果在分子中可以找出一个想象的轴，分子可以绕着该轴转动 360°/p 而产生一个与原分子相同的构象，则该分子具有 C_p 转动轴。如水分子具有 C_2 转动轴，苯分子具有 C_6 转动轴。

（4）镜面或对称面：如果在分子中存在一个面，它使分子划分为彼此互为镜像的两半，则该分子具有镜面对称元素。包含有对称主轴的镜面用 σ_v 来表示。与主轴相垂直的水平镜面记作 σ_h。等分两个 C_2 轴间夹角的镜面记作 σ_2。例如苯分子包括一个 σ_h 镜面和 6 个 σ_v 镜面。

（5）转动-反映轴：这个操作是绕着一个轴转动，然后通过一个垂直于该轴的镜面进行反映，或先反映后转动。当这两个操作的结果产生一个等价的结构时，则称该分子具有一个转动-反映轴。用符号 S_p 来表示这个对称元素，下标 p 表示通过 360°/p 的转动。例如，反式二氯乙烷分子具有 S_2 对称元素。转动-反映轴也称作非真转动轴。

2.3.2 点群

所有的分子都具有恒等对称元素。当然，许多分子还具有别的对称元素。如果把分子按其对称性来分类，以点群这个数学概念表示各种对称操作的集合，就可以将任何给定的分子划分成某一点群。下面将介绍分类的表示方法[9]。

属于 C_p 点群的分子只有除恒等元素 I 之外的一个对称元素——p 次转动轴。如果某分子有一个垂直于 C_p 转动轴的水平镜面，则该分子属于 C_{ph} 点群，如 H_2O_2。倘若某分子具有 C_p 转动轴，包含该轴的 p 个镜面，但不具有水平镜面，

则该分子属于 C_{pv} 点群。如水分子具有 C_2 转动轴及包含 C_2 的二个 σ_v，它属于 C_{2v} 点群。

符号 D_p 表示这样的点群，它除了一个 C_p 转动轴外还有和它垂直的 p 个 C_2 轴。如果某个 D_p 分子还具有一个垂直于 C_p 轴的水平镜面 σ_h，它也将具有 p 个垂直的镜面，则该分子属于点群 D_{ph}。BCl_3 是属于这类点群的一个例子，它属于 D_{3h} 点群。属于 D_{pd} 点群的分子具有主轴 C_p 及平分两个 C_2 轴夹角的对称面 σ_d，此外还有一个 S 轴，丙二烯是属于 C_{2d} 点群分子的一个例子。

点群 T 通常用来表示四面体分子。例如，甲烷属点群 T_d。

2.3.3　群论和特征标表

群论是抽象代数中的一个课题，它可以应用于满足特定要求的某些体系。在化学领域中，有很多体系可以用这种技术处理。群论有两类最通常的应用：

（1）可以导出对称性组合。如果给出一些基集合，亦即一组附属于一个分子的轨道或数学函数，就可以利用群论把它们构成线性组合，而成为一组反映分子对称性的基函数。例如，当给出一个分子的一组原子轨道，就可以利用群论来协助描绘出分子轨道的形状。

（2）可用于确定哪些量子力学积分为零，亦即 $\int \Psi^* OP\ \Psi' \mathrm{d}\tau$ 是否为零（其中 OP 为“算符”的缩写)，这种积分的重要性在于它可以决定电子跃迁的允许与否，决定红外振动和拉曼振动是否具有活性，以及决定在核磁共振、电子自旋共振中任意给定跃迁的允许性。

对称性操作可以用群论来处理，并且用它来解释原理。

如前所述，I，σ，i，C_p 和 S_p 表示了物体的对称性。每个这种操作都可以用矩阵来表示。考虑直角坐标系中坐标为（1，1，1）的一点，它的恒等操作对应于一组和老坐标相同的新坐标。下列矩阵完成这个操作：

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \tag{2.12}$$

矩阵乘法产生：$x = x'$，$y = y'$，$z = z'$。这个单位矩阵称为恒等操作的表示。

在 xy 平面的反映 σ_{xy} 改变了 z 坐标的符号，下列矩阵完成这个操作：

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \tag{2.13}$$

描述 C_{2v} 群中所有对称操作对于坐标为 x、y 和 z 点变换的总表示为

$$
\begin{array}{cccc}
I & C_2 & \sigma_{xz} & \sigma_{yz} \\
\begin{bmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{bmatrix} &
\begin{bmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{bmatrix} &
\begin{bmatrix} 1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{bmatrix} &
\begin{bmatrix} -1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{bmatrix}
\end{array}
$$

这些矩阵都是块状对角化的。如果我们只关心操作对于一个只有 x 坐标的点的作用，则只要求总表示的第一行（即 1，－1，1，－1）。这是一个不可约表示，在这种情况下它是一组描述指定点群中一维 x 向量对称性质的一维矩阵。该不可约表示用符号 B_1 来标记。对于 y 坐标的不可约表示为

$$1 \quad -1 \quad -1 \quad 1$$

用 B_2 来标记它。而对于 z 的不可约表示为

$$1 \quad -1 \quad 1 \quad 1$$

用 A_1 来标记它。

我们已经经验地导出了 C_{2v} 点群的三个不可约表示 A_1，B_1，B_2。群论还可导出 C_{2v} 的另一个不可约表示：

$$1 \quad 1 \quad -1 \quad -1$$

用 A_2 来标记它。

有严格的方法可以导出各种点群的所有不可约表示，在很多群论的专著中包括了这些内容。下面将详细介绍它们在振动光谱中的应用。通过对分子对称性操作的不可约表示的研究，可以判别分子或分子中某一部分是否具有红外或拉曼活性。

表 2.1 列出了前面对 C_{2v} 对称性的讨论结果，这个表格通常被称为“特征标表”。表 2.2 列出了 C_{3v} 点群的特征标表。我们把表 2.1 及表 2.2 的内容分为四个区域：Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ，并将分别介绍各个区域的含义。

表 2.1　C_{2v} 点群的特征标表

C_{2v}	I	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}		
A_1	+1	+1	+1	+1	T_z	α_{xx}，α_{yy}，α_{zz}
A_2	+1	+1	−1	−1	R_z	α_{xy}
B_1	+1	−1	+1	−1	T_x；T_y	α_{xz}
B_2	+1	−1	−1	+1	T_y；R_x	α_{yz}
Ⅰ	Ⅱ				Ⅲ	Ⅳ

表 2.2　C_{3v}点群的特征标表

C_{3v}	I	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx}+\alpha_{yy}$，α_{zz}
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	(T_x, T_y)；(R_x, R_y)	$(\alpha_{xx}-\alpha_{yy}, \alpha_{xy})$，$(\alpha_{yz}, \alpha_{xz})$
Ⅰ	Ⅱ			Ⅲ	Ⅳ

特征标表中的标记具有如下的含义：

（1）表的最上方一行是对称元素。下面各行分别表示某一个不可约表示。

（2）区域Ⅰ中的符号 A 代表对应于主轴是对称的单重简并态（非简并态）。符号 B 代表对应于主轴是反对称的单重简并态。符号 E 代表双重简并态。如果出现符号 T，则代表三重简并态。

（3）区域Ⅰ中，下标 1 和 2 表示相应于一个转动轴（除主轴外）是对称的或反对称的。如果没有第二个轴，则下标相应于对一个 σ_v 平面的对称性。如果分子有对称中心，则用下标 g 表示对应于该中心是对称的，而 u 则表示是反对称的。用一撇“′”或二撇“″”记号来分别表示相应于对称面 σ_h 的对称性和反对称性。

（4）区域Ⅱ中，对于非简并振动的其他对称元素下的 +1 表示对称振动，−1表示反对称振动。

（5）区域Ⅲ那一列 T 和 R 分别代表移动和转动的简正坐标。

（6）区域Ⅳ中的 α_{xx}，α_{xy}…表示极化率张量的分量。对于简并的体系，用它们的线性组合表示，如（$\alpha_{xx}+\alpha_{yy}$）等。括号中包含了被简并的成分。

各种点群的特征标表可以在群论或分子光谱学专著的附录中查到。下面讨论它们在振动光谱中的应用。

可以用约化公式来约化总的表示[10]：

$$a_i = \frac{1}{N_g}\sum_R N_e \cdot \chi_{(R)} \cdot \chi_{i(R)} \quad (2.14)$$

式中：a_i 为第 i 个不可约表示贡献数目；R 指特定的对称操作；N_g 指该群中对称元素个数；N_e 指每一对称操作中元素的数目；$\chi_{i(R)}$ 为不可约表示的特征标，可由特征标表中查出；$\chi_{(R)}$ 为不可约表示特征，它由两个量相乘而得：

$$\chi_R = (\text{操作因子}) \times (\text{操作中未动位置的原子数}) \quad (2.15)$$

对于恒等操作 I 和旋转操作 C_p^k，操作因子由下式算出：

$$1 + 2\cos(2\pi k/p)$$

如 $I(C_1^1)$，C_2^1，C_3^1，C_4^1 和 C_6^1 的操作因子分别为 3，−1，0，1 和 2。对于镜面操作 σ、中心对称操作 i 和旋转反映操作，操作因子为

$$-1+2\cos(2\pi k/p)$$

如 $\sigma(S_1^1)$，S_2^1，S_3^1，S_4^3 和 S_6^1 的操作因子分别为 1，－3，－2，－1 和 0。

下面以氨分子（NH_3）为例，说明如何应用约化公式及特征标表分析分子的对称性及振动活性。

NH_3 的对称元素有 I、C_3^1、C_3^2 和三个 σ_v，属于 C_{3v}点群，其特征标表如表 2.2 所示。考虑约化公式的计算，I 操作的因子为 3，未动原子数为 4；C_3 操作因子为 0；σ 操作因子为 1，未动原子数为 2。代入约化公式式（2.14），得

$$a_{A_1}=\frac{1}{6}[(1\cdot 3\cdot 4\cdot 1)+0+(3\cdot 1\cdot 2\cdot 1)]=3$$

I操作中对称元素个数
I操作的因子
I操作中未动原子个数
不可约表示的特征(由表2.2查出)
不可约表示的特征
σ 操作中未动原子个数
σ 操作的因子
σ 操作的对称元素个数

$$a_{A_2}=\frac{1}{6}[(1\cdot 3\cdot 4\cdot 1)+0+(3\cdot 1\cdot 2-1)]=1 \tag{2.16}$$

$$a_E=\frac{1}{6}[(1\cdot 3\cdot 4\cdot 2)+0+(3\cdot 1\cdot 2\cdot 0)]=4 \tag{2.17}$$

得到可约化表示 Γ_{red} 为

$$\Gamma_{red}=3A_1+A_2+4E \tag{2.18}$$

从 C_{3v}特征标表中，查出简正模型的数目（表 2.2 区域Ⅲ那一列中 T 及 R 出现的数目）。再从 Γ_{red}中减去相的表示数，得到不可约表示数 Γ_{ir}为

$$\Gamma_{ir}=\Gamma_{red}-A_1-A_2-2E=2A_1+2E \tag{2.19}$$

式（2.19）中每个 E 包含两种振动模式，因为 E 是双重简并的，所以总的简正振动模式有 6 个。它们相当于由 $3N-6$ 规则中所预示的 6 个振动。

上面已经计算出 NH_3 的 $3N-6$ 个振动所属的类。两个是 A_1，四个是 E。下一步工作是确定哪些是红外活性的，哪些是拉曼活性的。对于由红外电磁辐射吸收而引起的基频跃迁，下列三个积分之一必须为非零：

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_f^*\mu_x\psi_i\mathrm{d}\tau \qquad \int_{-\infty}^{\infty}\psi_f^*\mu_y\psi_i\mathrm{d}\tau \qquad \int_{-\infty}^{\infty}\psi_f^*\mu_z\psi_i\mathrm{d}\tau$$

这里 ψ_i 为初始态振动波函数；ψ_f^* 为跃迁后终态的波函数；μ_x，μ_y 和 μ_z 是偶极矩算符的分量；$\mathrm{d}\tau$ 为体积单元。按量子力学的观点，一个红外谱带的强度正比于跃迁偶极矩的平方。上面三个积分是跃迁矩的 x、y 和 z 分量。为了使跃迁 $\psi_f^*-\psi_i$ 成为红外活性，至少有一个积分必须不等于零，这就要求跃迁偶极矩算符 μ_x，μ_y 或 μ_z 具有像振动波函数一样的对称性。因此，如果激发的简正模型属于对应于

T_x，T_y，T_z 的不可约表示之一，则基频是红外活性的，否则就是非活性的。例如，NH_3 分子不可约表示数为 $2A_1+2E$。查 C_{3v} 特征标表的区域Ⅲ那一列，对应于 A_1 和 E 那两行，分别出现了 T_z 及（T_x，T_y），因此，它们都是红外活性的。

那么，NH_3 的 $2A_1$ 及 $2E$ 振动是否具有拉曼活性呢？拉曼活性要求下列类型积分：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_f^* \alpha \psi_i \mathrm{d}\tau$$

之一必须为非零。其中算符 α 是极化率张量的分量。在特征标表中，以 α_{xx}，α_{yy}，…或它们的组合（$\alpha_{xx}+\alpha_{yy}$）等表示。对于 NH_3 分子的 $2A_1+2E$ 振动，C_{3v} 的特征标表（表 2.2）的区域Ⅳ中，均出现 α_{xx}，α_{yz}，α_{xz}等。也就是说相应的简正模型具有和一个或更多的极化率张量分量相同的不可约表示，它们的基频跃迁是拉曼活性的。

通过上面对 NH_3 分子的对称性的分析，计算出它具有 $2A_1$ 及 $2E$ 的简正振动，它们的基频跃迁同时具有红外及拉曼活性[8]。

2.3.4　高分子的简正振动

一个多原子分子具有 $3N-6$ 个振动自由度。每个振动自由度相应于一个基本振动，N 个原子组成一个分子时，共有 $3N-6$ 个基本振动，这些基本振动称为分子的简正振动。这样，一个乙烷分子具有 18 个简正振动。倘若依次类推，含有 10^5 个亚甲基（CH_2）的聚乙烯分子链将出现 9×10^5 个简正振动模式。幸运的是，红外及拉曼光谱技术用来表征聚合物时，从来没有得到这么多相应的谱带。

在研究聚合物简正振动时，常采用“因子群分析”的方法。假如一无限长的聚合物可堆砌成晶体，该晶体由许多单元组成，则所有的单元都是可分离单独处理的。每个单元含同样的对称元素 S_1，S_2，…，S_n。除各单元的对称操作外，还存在晶格矢量的组合和多重平移。所有的平移操作形成“平移群”T。平移群中每一元素与单元晶胞中的一个对称元素 S_n 相乘，可以得到一组元素，它代表“因子群”F 中的一个元素 F_n，因子群的大小取决于单元晶胞中对称操作的数目 N。所得的因子群与 32 个点群中一个是圆形的，因而也具有相同的特征标表。这样，因子群分析可采用与小分子点群分析相同的程序进行，其基频振动的红外或拉曼活性也可以用类似的方法推导出来。

下面以线型脂肪酸聚酯-x,y（PE-x,y）的对称性分析为例，进一步阐明因子群分析法在聚合物光谱研究中的应用。

具有偶数个亚甲基的脂肪酸与具有偶数个亚甲基的醇生成的聚酯，记作为偶-偶类聚酯（PE-e,e）。它们比较容易形成结晶。但是，偶-奇类聚酯（PE-e,o）、奇-偶类聚酯（PE-o,e）以及奇-奇类聚酯（PE-o,o）都不太容易形成结晶。偶-偶

类聚酯常以单斜晶系单元结晶的形式出现，主链上的原子成平面曲折构型[3]。单元晶胞中两个分子链的骨架原子成矩形平面。但是只有在很低的温度（153K）下聚酯的光谱谱带才分裂成两半形状，这可能是晶胞中两个分子链的相内振动与相外振动互相偶合而引起的。因此，用次一维线型链为基础的因子群分析法是合适的，不必采用以聚合物的三维几何形态为基础的因子群分析。

根据亚甲基个数是奇数还是偶数，不同聚酯的重复单元具有不同的对称元素，如图 2.6 所示。

图 2.6　线型脂肪酸聚酯的对称操作

垂直虚线之间为简正坐标分析所必需的重复单元

表 2.3 列出了相应的对称操作，因子群的阶次及同形的点群。

表 2.3　聚酯-*x*, *y* 的对称操作及点群

聚酯类型	因子群阶次	对称操作	同形点群
PE-e, e	4	I, $C_2(y)$, $\sigma(x,z)$, i	C_{2h}
PE-o, o	4	I, $C_2(x)$, $\sigma(x,z)$, $\sigma(x,y)$	C_{2v}
PE-e, o PE-o, e	8	$\left\{\begin{matrix} I, C_2(y), C_2(z), C_2(x), i \\ \sigma_v(x,z), \sigma_v(y,z), \sigma_h(x,y) \end{matrix}\right\}$	D_{2h}

由于质量上的差别，可以把主链的振动同氢原子的振动分开处理。

下面讨论 PE-4,4。其主链重复单元含 8 个碳原子及 2 个氧原子。主链的简正振动数目可由 C_{2h} 点群的特征标表（表 2.4）及约化公式算出。

根据约化公式，可算出：

$$\alpha_{A_g} = \frac{1}{4}[(1\cdot 3\cdot 10\cdot 1) + 0 + (1\cdot 1\cdot 10\cdot 1) + 0] = 10 \tag{2.20}$$

$$\alpha_{A_u} = \frac{1}{4}\{(1\cdot 3\cdot 10\cdot 1) + 0 + [1\cdot 1\cdot 10\cdot (-1)] + 0\} = 5 \tag{2.21}$$

$$\alpha_{B_g} = \frac{1}{4}\{(1\cdot 3\cdot 10\cdot 1) + 0 + [1\cdot 1\cdot 10\cdot (-1)] + 0\} = 5 \tag{2.22}$$

$$\alpha_{B_u} = \frac{1}{4}[(1\cdot 3\cdot 10\cdot 1) + 0 + (1\cdot 1\cdot 10\cdot 1) + 0] = 10 \tag{2.23}$$

$$\Gamma_{red} = 10A_g + 5A_u + 5B_g + 10B_u \tag{2.24}$$

$$\Gamma_{irred} = 9A_g + 4A_u + 3B_g + 8B_u \tag{2.25}$$

表 2.4　C_{2h} 点群的特征标表

C_{2h}	I	$C_2(y)$	$\sigma(x,z)$	i		
A_g	1	1	1	1	R_2	α_{xx}，α_{yy}，α_{zz}，α_{xy}
A_u	1	1	-1	-1	T_2	
B_g	1	-1	-1	1	R_x；R_y	α_{yz}，α_{xz}
B_u	1	-1	1	-1	T_x；T_v	

对于多原子分子来说，它具有 $3N$ 个自由度。减去整个分子的移动和转动，剩下 $3N-6$ 个振动自由度。但是在固体高分子中，整个分子绕 x 轴或 y 轴的转动由于受边界条件限制而成为不可能，因此总的振动自由度增加至 $3N-4$ 个。

高分子重复单元绕链轴的两种振动在光谱中相应于骨架变形振动谱带。绕 x 轴的旋转相对于所有的对称操作是对称的，记作 A_g；而绕 y 轴的旋转相对于主轴 $C_2(y)$ 是反对称的，但相对于对称中心 i 是对称的，记作 B_g。这两种旋转振动需加入总的表示，因此主链的振动基频效应为

$$\Gamma_{irred}(C, O) = 10A_g + 4A_u + 4B_g + 8B_u \tag{2.26}$$

查特征标表（表 2.4），可以看出 A_g 和 B_g 的模式是拉曼活性的，而 A_u 及 B_u 振动是红外活性的。由于每个重复单元还包括羰基上的两个氧原子，必须考虑再增加的简正振动模式的不可约，表示为

$$\Gamma_{irred}(C=O) = 2A_g + 1A_u + 1B_g + 2B_u \tag{2.27}$$

式（2.27）可用约化公式计算出来。

羰基的对称伸缩振动及面内振动属 A_g 模式。它的面外振动相对于 $C_2(y)$ 是对称的，相对于对称中心 i 是反对称的，因此用 A_u 表示，其面外反对称振动属 B_g 模式，面内反对称伸缩振动属 B_u 模式。

每个重复单元还含有12个氢原子，它们又多出36个简正模式。这些模式的分布，可以从特征标表（表2.4）中计算出来：

$$\Gamma_{irred}(H) = 9A_g + 9A_u + 9B_g + 9B_u \tag{2.28}$$

如果聚酯重复单元亚甲基数是偶数（即偶-偶类），可以把两个亚甲基官能团处理成一个乙烯基单元。除C—C振动以外，每个这样的乙烯基重复单元—CH_2—CH_2—含12种振动，如图2.7所示。图2.7中列举的振动，是含偶数个亚甲基反式构型高分子的典型振动。如果考虑同一单元晶胞中的分子链之间的偶合作用，还需再增加两个面内及面外的振动。对于亚甲基单元来说，它含有6种振动模式：两个伸缩振动、一个弯曲（bending）振动、一个面外摇摆（wagging）振动、一个扭绞（twisting）振动和一个面内摇摆振动（rocking）。

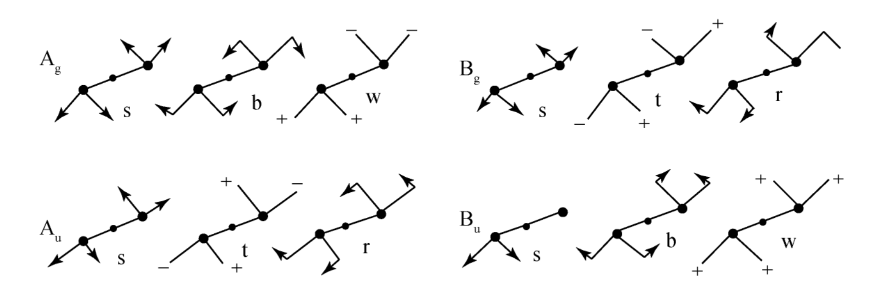


图2.7 含偶数个亚甲基反式构型高分子的典型振动

s—伸缩振动；b—弯曲振动；w—面外摇摆振动；
t—扭绞振动；r—面内摇摆振动

表2.5列举了描述高分子振动行为的几种主要模式[3]。

表2.5 一些常见振动方式

几何形状	振动方式	命名标记
	对称伸缩振动	$\nu_s(CH_2)$
	反对称伸缩振动	$\nu_{as}(CH_2)$

续表

几何形状	振动方式	命名标记
H H C	CH_2—弯曲振动	$\delta(CH_2)$
H^- H^+ C	CH_2—扭绞振动	$\gamma_t(CH_2)$
H^+ H^+ C^-	CH_2—面外摇摆	$\gamma_w(CH_2)$
H H C	CH_2—面内摇摆	$\gamma_r(CH_2)$
H C—O	OH—面内弯曲振动	$\delta(OH)$
+H− C—O	OH—面外摇摆振动	$\gamma_w(OH)$
C C C	CCC—弯曲振动	$\Delta(CCC)$

其他 PE-e,e 的简正振动可由增加的亚乙基数目计算出来。每增加一组亚乙基（$—CH_2CH_2—$），简正振动的类型要增加 18 种，总的来说，骨架及氢原子的简正振动数可由下式计算：

$$\Gamma_{irred}(C=O) = 2A_g + 1A_u + 1B_g + 2B_u \tag{2.29}$$

$$\Gamma_{irred}(C,O) = (2m+4)A_g + (m+1)A_u + (m+1)B_g + (2m+2)B_u \tag{2.30}$$

$$\Gamma_{irred}(H) = 3mA_g + 3mA_u + 3mB_g + 3mB_u \tag{2.31}$$

$$\Gamma_{irred}(PE\text{-}e,e) = (5m+6)A_g + (4m+2)A_u + (4m+2)B_g + (5m+4)B_u$$

式中：m 代表亚乙基单元数目。

对于 PE-e,o 及 PE-o,e，必须考虑两种不同的重复单元的贡献。简正振动的

数目可用类似的方法从 D_{2h} 点群的特征标表计算出来。PE-o,o 的简正振动基频数有

$$\Gamma_{irred} = (5m+6)A_1 + (4m+1)A_2 + (5m+4)B_1 + (4m+3)B_2 \quad (2.32)$$

式中：m 代表亚甲基数除以 2。所有的振动具有拉曼活性，A_1，B_1 和 B_2 振动是红外活性的。

2.3.5 简正坐标分析及谱带的归属

20 世纪 50 年代初期，红外光谱仪商品化后，红外光谱技术得到了广泛的应用。为了解析光谱图，振动光谱理论得到了很快的发展。1955 年后分子振动光谱学发生了分野，形成了以经验解释和理论解释为基础的两个分支：前者以 Bellamy[11] 和 Colthup 等[8] 为代表，通过对大量纯化合物的测量，并借助于小分子化合物的理论计算结果，从中总结出化学键振动吸收谱带出现的规律；后者以 Wilson 等为代表[12]，他们从分子力学的角度出发，分别发展了分子振动的频率理论和谱带的强度理论。

简正坐标分析以 Wilson 所发展的 GF 矩阵法最为流行，该法分别求出分子的振动动能和势能，通过拉格朗日（Lagrange）方程建立振动分子体系的久期方程，从而求出本征值和本征矢量。由于计算机技术的发展，使得这种计算可以扩展至大分子。傅里叶变换红外光谱仪和激光拉曼光谱仪的出现使得光谱频率和强度的测量达到很高的精度，使频率理论建立在可靠的实验数据基础之上。这对于确定全对称振动，按光谱选律确定谱带的归属都具有决定性的意义。

进行简正坐标（或正则坐标）分析是列出并解久期方程的过程。首先，必须根据振动光谱的选律求出振动基频在对称类中的分布，亦即根据分子的对称性用群论求出 $3N-6$ 个基频是属于哪种对称类的振动。由于跃迁偶极矩 $\langle \psi_f^* | \mu | \psi_e \rangle$（红外）和 $\langle \psi_f^* | \alpha | \psi_i \rangle$（拉曼）不为零为允许跃迁，因此，只有激发态波函数与偶极矩矢量 $\boldsymbol{M}$ 或极化率张量 α 有相同的群表示，方可出现红外活性振动或拉曼活性振动。从群的特征标表中可查出相应的对称类振动的红外活性或拉曼活性，其数目由约化公式求出，如 2.3.3 节所述。

其次是选取坐标系。最常用的是内坐标系、对称坐标系和笛卡儿位移坐标系。对称坐标系是内坐标系的线性组合（$\boldsymbol{S}=\boldsymbol{UR}$，$\boldsymbol{U}$ 矩阵必须是正交归一的），它能使久期方程按对称类因子分解，从而简化计算并便于振动基频归属的确定。可用经验法或正交归一法所介绍的方法建立对称坐标系[1,13]，但这些方法有一定的局限性，经验性较强。Califano 介绍了一种简便的方法，可靠性较高[14]。选取坐标系后即可按 Wilson 发展的方法建立分子的功能矩阵 $\boldsymbol{G}$，即

$$\boldsymbol{G} = \boldsymbol{B}'\mu^{-1}\boldsymbol{B} \quad (2.33)$$

然后是选取力场建立势能矩阵 $\boldsymbol{F}$。这就需要通过多次试验来确定哪种力场最合适。通常使用的力场有简单键力场（SFF），简化广义键力场（SGVFF），广义键力场（GVFF），中心键力场（CFF），岛内-Urey-Bradley 力场（SUBFF）[15] 和改良的 SUBFF 等。由于后两者所得的力常数具有一定的互换性，物理意义明确，因此被广泛使用。一旦求出分子振动的 $\boldsymbol{G}$ 矩阵和 $\boldsymbol{F}$ 矩阵，即可按牛顿方程的拉格朗日形式

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial T}{\partial q_k}\right)+\frac{\partial V}{\partial q_k}=0 \tag{2.34}$$

建立久期方程，从而解出本征值（振动频率）和本征矢量（振动振幅）。

最后根据势能分布（PED）可求出振动的归属。

$$PED = F_{ij}L_{il}L_{jl}/\lambda_1$$

一般认为，势能分布大于 66% 可作为归属的判据，小于 33% 不能认为对所涉及的归属有贡献。目前进行简正坐标分析只需求出振动选律和力场，其他均可由电子计算机计算。

表 2.6 为简正坐标分析计算的聚乙烯单链的基频频率及其势能分布。

作振动分析的目的是预言红外和拉曼吸收谱带的频率位置和势能分布，并且将它们和观察到的谱图相关联，以便结构分析之用。近来，简正坐标分析用于高分子光谱及结构分析的例子日益增多，如等规、无规和间规聚苯乙烯的振动分析已用于研究这类高分子的微结构和相转变，又如聚对苯酰胺的振动分析用于研究谱带频率对温度变化及大分子骨架上电子云分布变化的关系等。

表 2.6　聚乙烯单链的简正振动频率及归属

不可约表示	频率/$\mathrm{cm^{-1}}$	归属	势能分布
A_{1g}	1133	ν(C—C)	54%(1)，48%(4)
	1439	$\delta(CH_2)$	80%(5)，18%(3)
	2863	$\nu_s(CH_2)$	98%(2)
B_{3u}	0	$T(x)$	
	1472	$\delta(CH_2)$	76%(5)，24%(3)
	2850	$\nu_s(CH_2)$	99%(2)
A_{1u}	1063	$t(CH_2)$	99%(3)
B_{3g}	1301	$t(CH_2)$	83%(3)
B_{1g}	0	$R(z)$	
	1170	$\nu(CH_2)$	80%(3)
	2928	$\nu_{as}(CH_2)$	99%(2)

续表

不可约表示	频率/cm^{-1}	归属	势能分布
B_{2u}	0	$T(y)$	
	716	$\nu(CH_2)$	96%(3), 16%(6)
	2910	$\nu_{as}(CH_2)$	99%(2)
B_{1u}	0	$T(z)$	
	1176	$w(CH_2)$	100%(3)
B_{2g}	1060	$\nu(C—C)$	63%(1), 18%(3)
	1368	$w(CH_2)$	90%

参考文献

[1] Wilson E B, Decius J C, Cross P C. Molecular Vibrations. New York: McGraw-Hill, 1995.

[2] Barrow G. Introduction to Molecular Spectroscopy. New York: McGraw-Hill, 1962.

[3] Siesler H W, Holland-Moritz K. Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers. New York: Marcel Dekker, Inc, 1980.

[4] Koenig J L. Chemical Microstructure of Polymer Chains. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1980.

[5] Koenig J L. Spectroscopy of Polymers. 2nd Edition. New York: Elsevier, 1999.

[6] 沈德言. 红外光谱法在高分子研究中的应用. 北京: 科学出版社, 1982.

[7] Loader J A. Basic Laser Raman Spectroscopy. London: Heyden-Sadtler, 1970.

[8] Colthup N B, Daly L H, Wiberley S E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. New York: Academic Press, 1975.

[9] Tinkham M. Group Theory and Quantum Mechanics. New York: McGraw-Hill, 1964.

[10] 辛厚文. 分子对称性与振动光谱选律. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1982.

[11] Bellamy L J. The Infrared Spectra of Complex Molecules. New York: Wiley-Interscience, 1975.

[12] Wilson E B. Molecular Vibrations. New York: McGraw-Hill, 1955.

[13] Woodward L A. Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy. Oxford: Oxford University, 1972.

[14] Califano S. Vibrational States. New York: Academic Press, 1976.

[15] Pinchas S. Analyst Chem, 1957, 29: 334.

第3章　有机与高分子化合物基团振动频率分析

3.1　基团振动及红外光谱的主要区域

红外光谱位于可见光和微波区之间。通常将红外光谱区分为三个部分，如表3.1所示。

红外光谱在高分子结构研究中应用最广泛的中红外区，即通常所说的振动光谱，按照光谱与分子结构的特征，中红外光谱大致可分为官能团部分及指纹部分[1-9]。

表3.1　红外光谱区

区域	能量跃迁类型	波长范围/μm	波数范围/cm^{-1}
近红外区	倍频	0.75～2.5	13300～4000
中红外区	振动基频	2.5～25	4000～400
远红外区	转动	25～300	400～33

官能团部分（4000～1330cm^{-1}），即化学键和基团的特征振动频率部分，它的吸收光谱主要反映分子中特征基团的振动，基团的鉴定工作主要在这一光谱区域进行。指纹部分（1330～400cm^{-1}）的吸收光谱较复杂，但是能反映分子结构的细微变化。每一种化合物在该区的谱带位置、强度和形状都不一样，相当于人的指纹，用于认证有机化合物是很可靠的。此外，在指纹区也有一些特征吸收带，相当于人的指纹，用于认证有机化合物是很可靠的。此外，在指纹区也有一些特征吸收带，对于鉴定官能团也是很有帮助的。

利用红外光谱鉴定化合物的结构，需要熟悉重要的红外光谱区域基团和频率的关系。下面对中红外区的基团振动进行介绍[3,6-9]。

1. X—H伸缩振动区域（X代表C，O，N，S等原子）

频率范围为4000～2500cm^{-1}，该区主要包括O—H，N—H，C—H等的伸缩振动。O—H伸缩振动在3700～3100cm^{-1}，氢键的存在使频率降低，谱峰变宽，积分强度增加，它是判断有无醇、酚和有机酸的重要依据。当无氢键存在时，

O—H 或 N—H 成一尖锐的单峰出现在频率较高的部分。N—H 伸缩振动在3500～3300cm^{-1}区域，它和 O—H 谱带重叠，但峰形要比 O—H 尖锐。伯酰胺、仲酰胺和伯胺、仲胺类在该区都有吸收谱带。

2. 三键和累积双键区域

频率范围为 2500 ～ 2000cm^{-1}。该区红外谱带较少，主要包括有 C≡C，C≡N等三键的伸缩振动和 C═C═C，C═C═O 等累积双键的反对称伸缩振动。

3. 双键伸缩振动区域

频率范围为 2000～1500cm^{-1}。该区主要包括 C═O，C═C，C═N，N═O 等的伸缩振动以及苯环的骨架振动，芳香族化合物的倍频或组频谱带。

羰基的伸缩振动在 1900～1600cm^{-1}区域。所有的羰基化合物，例如醛、酮、羧酸、酯、酰卤、酸酐等在该区均有非常强的吸收带，而且往往是谱图中的第一强峰，非常特征，因此 C═O 伸缩振动吸收谱带是判断有无羰基化合物的主要依据。C═O 伸缩振动谱带的位置还和邻接基团有密切关系，因此对判断羰基化合物的类型有重要价值。

C═C 伸缩振动出现在 1660～1600cm^{-1}，一般情况下强度较弱，当各邻接基团差别比较大时，例如正己烯的 C═C 吸收带就很强。单核芳烃的 C═C 伸缩振动出现在 1500～1480cm^{-1}和 1610～1590cm^{-1}两个区域。这两个峰是鉴别有无芳核存在的重要标志之一，一般前者较强，后者较弱。

苯的衍生物在 2000～1667cm^{-1}区域再现面外弯曲振动的倍频和组频谱带，它们的强度较弱，但该区吸收峰的数目和形状与芳核的取代类型有直接关系，在判别苯环取代类型上非常有用。为此，常常采用加大样品浓度的办法给出该区的吸收峰。利用这些倍频及组频谱带和 900～600cm^{-1}区域苯环的 C—H 面外弯曲振动吸收带共同研究苯环的取代类型是很可靠的。

4. 部分单键振动及指纹区域

频率范围为 1500～600cm^{-1}，该区域的光谱比较复杂，出现的振动形式很多，除了极少数较强的特征谱带外，一般较难找到它们的归属。对鉴定有用的特征谱带主要有 C—H，O—H 的变形振动以及 C—O，C—N，C—X 等的伸缩振动及芳环的 C—H 弯曲振动。

饱和的 C—H 弯曲振动包括甲基和亚甲基两种，甲基的弯曲振动有对称、反对称弯曲振动和平面摇摆振动。其中以对称弯曲振动较为特征，吸收谱带在1380～1370cm^{-1}，可以作为判断有无甲基存在的依据。当甲基与羰基相连时，该

谱带强度显著增加，例如在聚乙酸乙烯酯的红外光谱中就有这一现象，亚甲基在 1470 ~ 1460cm^{-1}有变形振动的谱带。亚甲基的面内摇摆振动谱带在结构分析中很有用，当四个或四个以上的 CH_2 呈直链相连时，谱带位于 722cm^{-1}，随着 CH_2 个数的减少，吸收带向高波数方向位移，由此可推断分子链的长短。

在烯烃的═C—H 弯曲振动中，以面外摇摆振动的吸收谱带最为有用，该谱带位于 1000 ~ 800cm^{-1}。可借助这些谱带鉴别各种取代烯烃的类型。

芳烃的 C—H 弯曲振动中，主要是 900 ~ 650cm^{-1}的面外弯曲振动，对研究苯环的取代类型很有用。此外，还可以用这些谱带对苯环的邻位、间位、对位异构体混合物进行定量分析。

C—O 伸缩振动常常是该区域中最强的峰，比较容易识别。一般醇的 C—O 伸缩振动在 1200 ~ 1000cm^{-1}，酚的 C—O 伸缩振动在 1300 ~ 1200cm^{-1}。在醚键中有 C—O—C 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动，前者的吸收谱带较强。

C—Cl，C—F 伸缩振动都有强吸收。前者出现在 800 ~ 600cm^{-1}，后者出现在 1400 ~ 1000cm^{-1}。

上述四个重要基团振动光谱区域的分布，和用振动频率公式式（3. 1）计算出来的结果完全相符。

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{3.1}$$

即键力常数 k 大（如 C≡C），折合质量 μ 小的（如 X—H）基团的振动吸收频率都在高波数区；键力常数小（如单键），折合质量大的（如 C—Cl）基团的振动吸收频率都在低波数区。

3. 2　有机化合物基团频率分析[3,6-9]

3. 2. 1　甲基、亚甲基

甲基的振动模式主要有伸缩振动、变形振动和摇摆振动，如图 3. 1 所示[3]。

图 3. 2 是矿物油和 2,2,5,5-四甲基己烷的红外光谱图①。烷烃化合物中 CH_3 的不对称伸缩振动在（2960 ± 10）cm^{-1}处有强烈的吸收谱带，而 CH_2 官能团在（2925 ± 10）cm^{-1}处的谱带，比 CH_3 要弱一些。

CH_3 的对称伸缩振动在（2870 ± 10）cm^{-1}处有吸收谱带，而 CH_2 的吸收谱

① 本书的部分红外光谱图中，特征谱带用英文缩写标注。这些英文缩写的含义请参见 93 页“附录”。

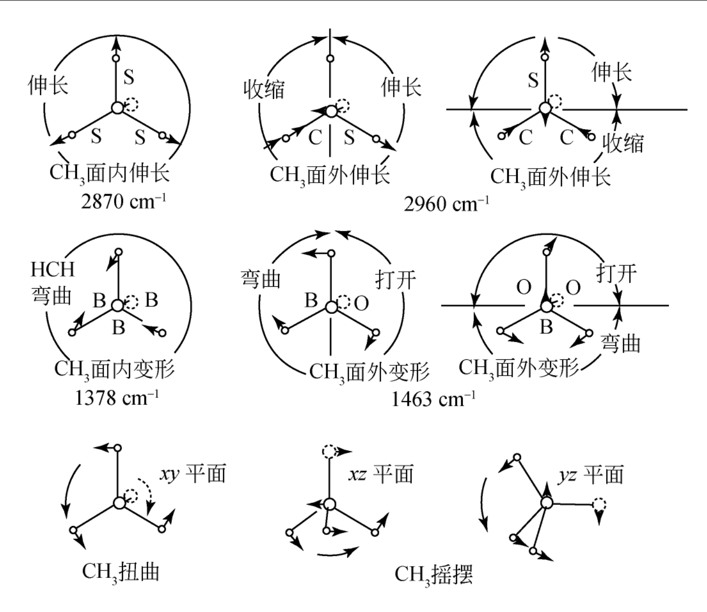


图 3.1　甲基官能团的振动模式

C 表示收缩；S 表示伸长；B 表示弯曲；O 表示打开

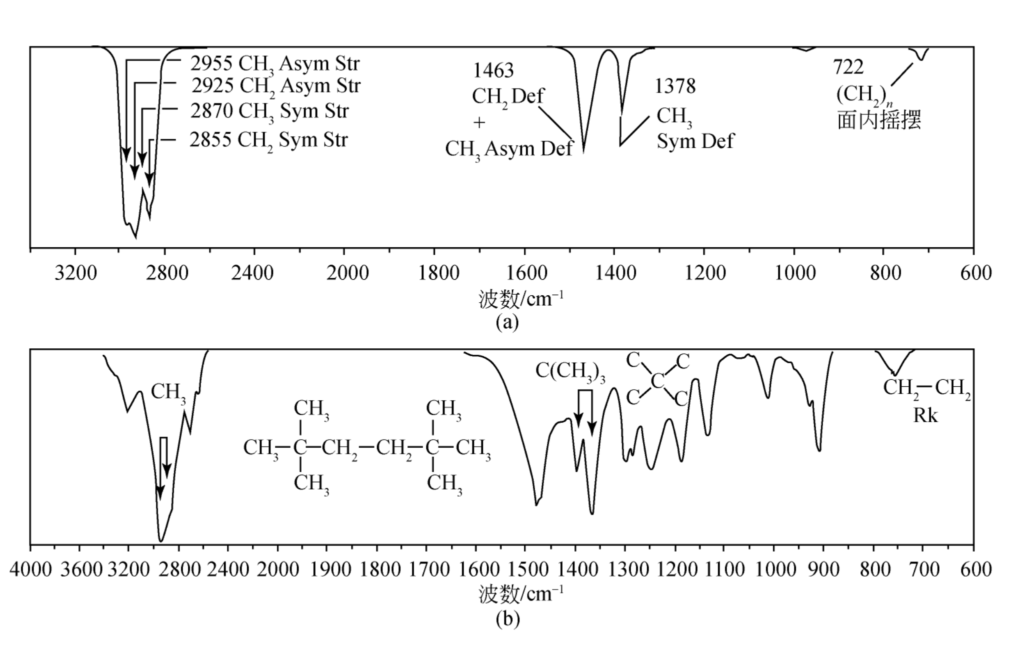


图 3.2　矿物油（a）和 2,2,5,5-四甲基己烷（b）的红外光谱

带则在（2855 ± 10）cm^{-1}附近。CH_3 的反对称变形振动的吸收谱带在 1465cm^{-1}；而对称的变形振动则在 1378cm^{-1}（见图 3.3）。

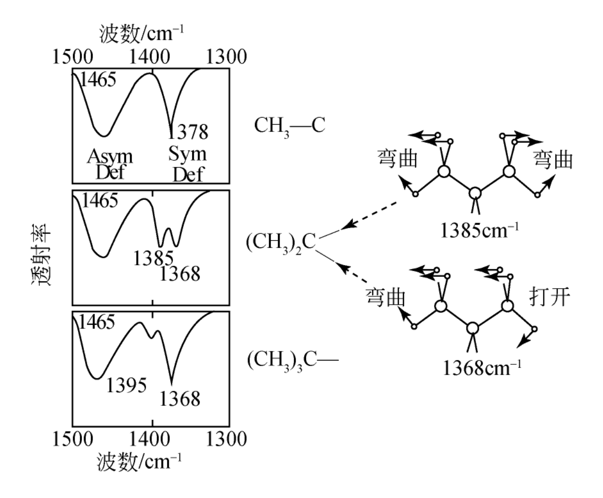


图 3.3　烷烃 CH_3 变形振动区域的红外光谱[3]

X—CH_3 的摇摆振动使 HCX 键角发生变形。如同 CH_3 对称变形振动一样，形变与取代基 X 的电负性有关。振动频率随电负性的增强而增加。例如Si—CH_3，P—CH_3，S—CH_3，Cl—CH_3 中，CH_3 摇摆振动的红外频率分别在 800cm^{-1}，880cm^{-1}，960cm^{-1}和 1016cm^{-1}。CH_2 常见的振动模式列于图 3.4。在烷烃化合物中，CH_2 的反对称伸缩振动谱带在（2925 ± 10）cm^{-1}，比位于（2855 ± 10）cm^{-1}的对称伸缩振动要强。在醚、醇、胺中，该对称伸缩谱带强度增加。CH_2 的变形振动在 1463cm^{-1}。当 CH_2 与双键或三键相连接时，谱带位于 1440cm^{-1}，而与硝基相接时，频率进一步降至 1425cm^{-1}。CH_2 的面外摇摆振动谱带分布在

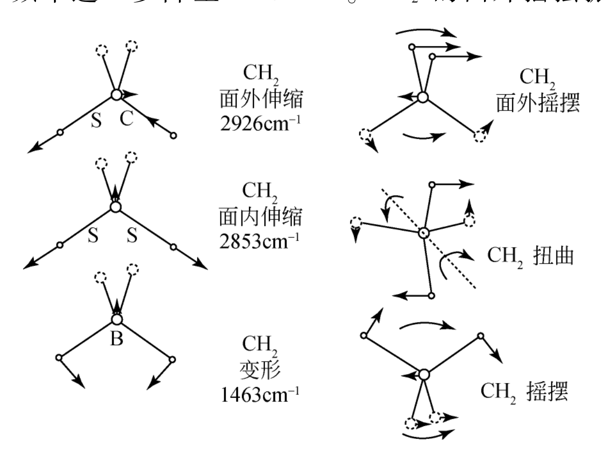


图 3.4　CH_2 常见的振动模式

图中字母 S，C，B 分别表示伸长、收缩、弯曲

1347～1182cm^{-1}较宽的区间中，而 CH_2 面内摇摆振动则分布在较低波数的频率范围内。非环状烷烃的 CH_2 的这一振动谱带较强，为（724±4）cm^{-1}。在熔融状态，呈单峰；而在结晶状态，则在 730～720cm^{-1}分裂成两个峰。

在红外光谱中，CH_2 的扭曲振动谱带分布较宽，而且强度很弱。但是在拉曼光谱中，在（1300±5）cm^{-1}呈现明显的链状 CH_2 的扭曲振动谱带。环状化合物中，CH_2 反对称伸缩振动谱带在六元环中位于 2930cm^{-1}，而在三元环中则变为 3080cm^{-1}。CH 振动的相关谱带如表 3.2 所示[1-3]。

表 3.2　CH 官能团的红外光谱频率

官能团		波数/cm^{-1}		
—O—CH —N—CH		1350～1315，中等强度		
HO—CH	无仲醇结构	1410～1350	1300～1200	
	仲醇	1440～1400	1350～1285	
—CHO	醛	2900～2800	2775～2695	1420～1370

在酯取代的烷烃化合物中，CH_3，CH_2 的伸缩振动及变形振动谱带如图 3.5 所示[6-9]。

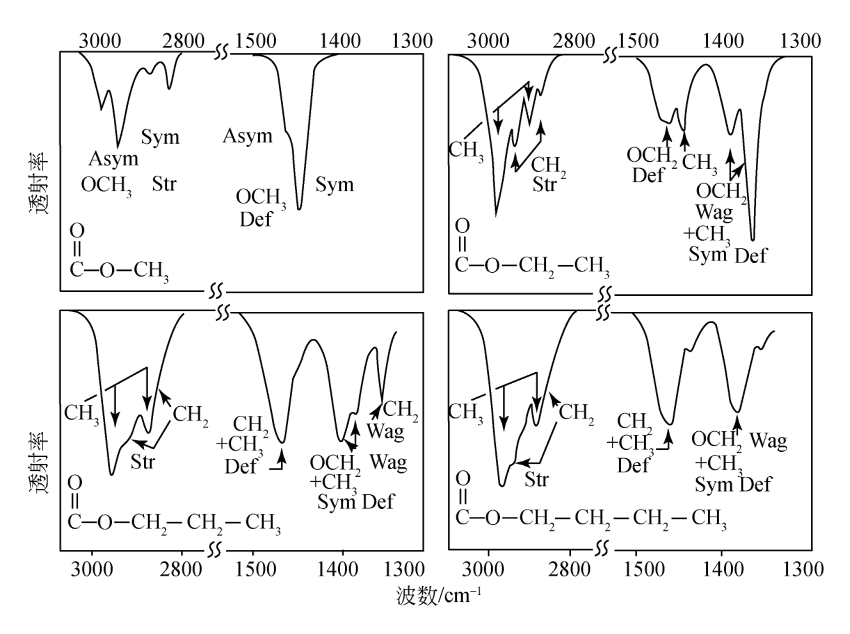


图 3.5　酯取代烷烃中 CH 的伸缩振动及变形振动谱带[6-9]

3.2.2　烯烃

一个烯烃官能团，除了双键之外，还有三个碳氢键，因而就有三种 CH 伸缩振动、三种面内 CH 弯曲振动及三种面外 CH 弯曲振动。这些振动互相作用，形成多种振动模式，如图 3.6 所示[6-9]。

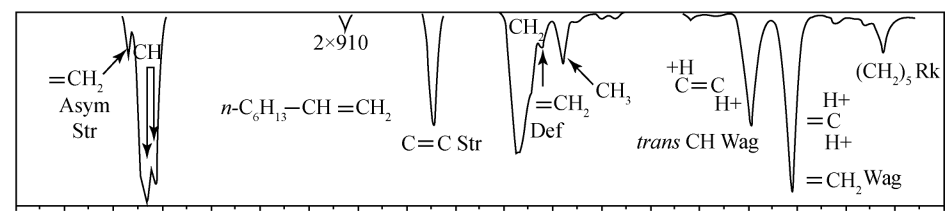
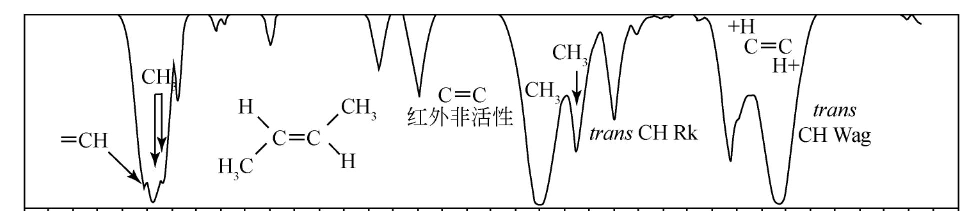


图 3.6　烯烃的振动光谱示例[6-9]

烯烃的碳氢伸缩振动频率为 3100 ~ 3000cm^{-1}。C═C 伸缩振动在 1640cm^{-1}附近，具有中等强度。两种不同结构丁烯的红外光谱图如图 3.7 所示[3,6-9]。须要引起注意的是，图 3.7 中，具有中心对称性的顺式丁烯分子的红外光谱中，C═C 振动为红外非活性，在 1640cm^{-1}附近无 C═C 吸收谱带（图 3.7）。



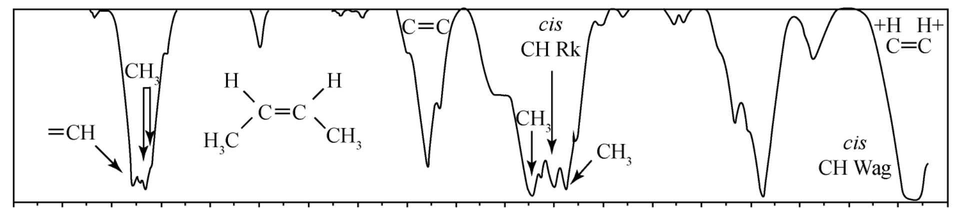
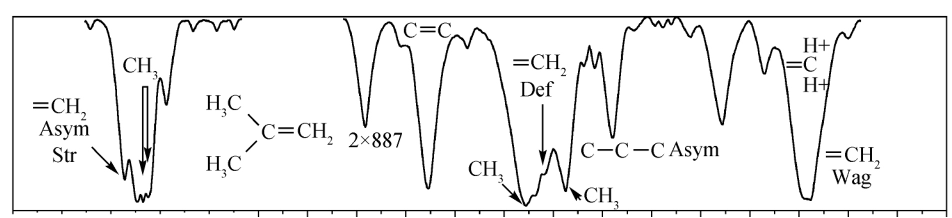
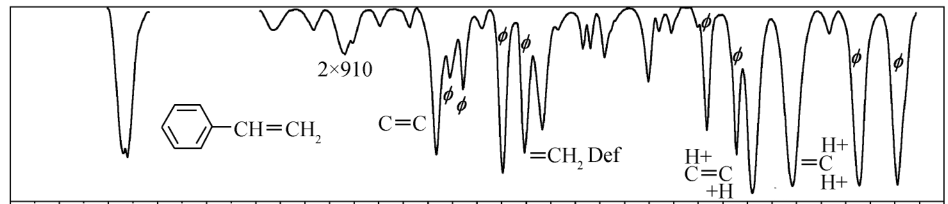


图 3.7　两种不同结构丁烯的红外光谱图

图 3.8 为几种常见的烯烃的红外光谱的振动模式的归属[6-9]。





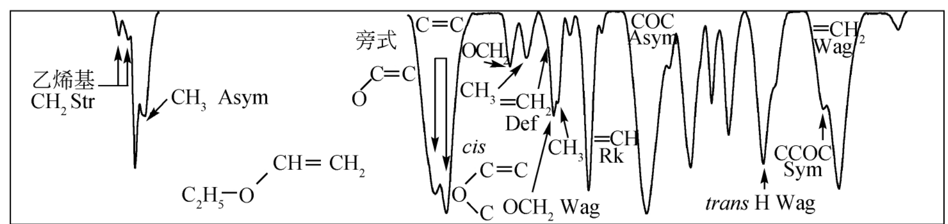


图 3.8　三种烯烃的红外光谱

3.2.3　三键及累积双键

三键（X≡Y—Z）及累积双键（X=Y=Z）大体在 2300 ~ 1900cm^{-1}区间内有红外吸收，如图 3.9 所示[3,6-9]。

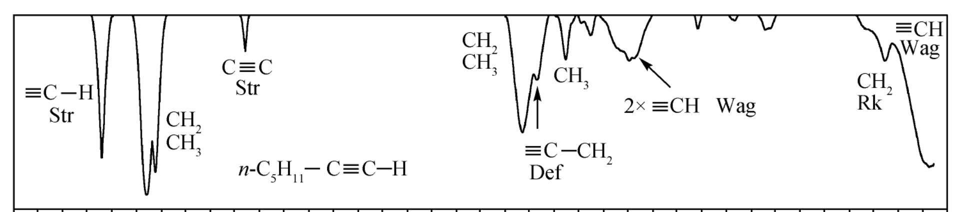
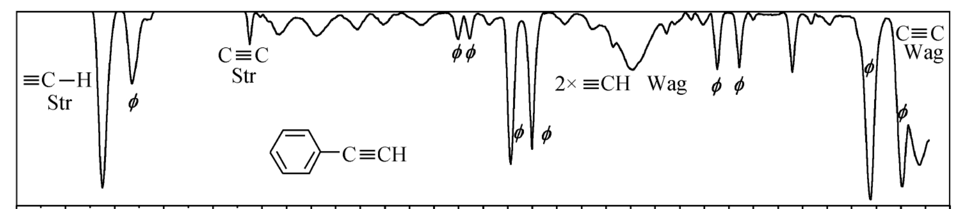


图 3.9　正庚炔的红外伸缩振动光谱

图 3.10 列举了苯炔和氘代苯炔的红外光谱及谱带的振动模式归属。



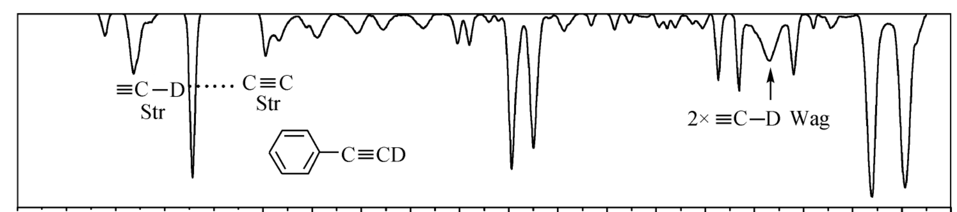
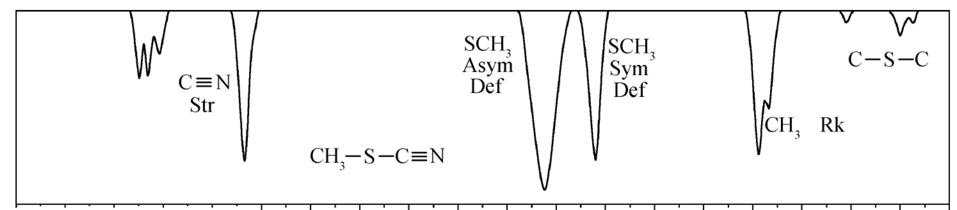
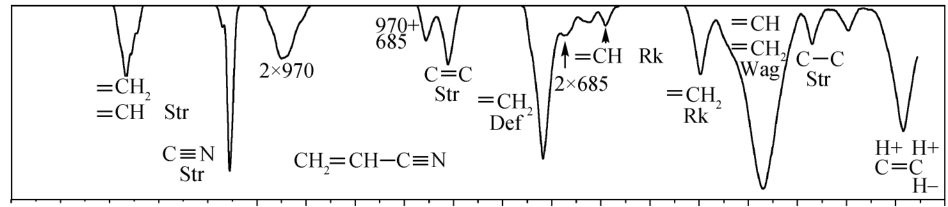


图 3.10　苯炔和氘代苯炔的红外光谱及谱带的振动模式归属

图 3.11 列举了几种常见腈类化合物的红外光谱及主要谱带的振动模式归属[3,6-9]。





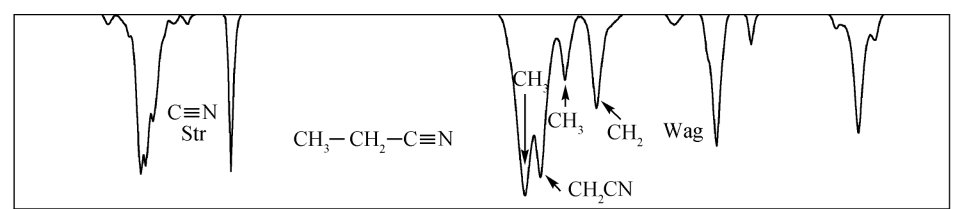


图 3.11 几种常见腈类化合物的红外光谱及主要谱带的振动模式归属

3.2.4 芳香族及杂环芳香族化合物

图 3.12 列举了单取代苯环红外谱带的振动模式归属。芳烃的 CH 伸缩振动在 3100 ~ 3000cm^{-1}呈现多重谱带。CH 面外弯曲振动则在 1000 ~ 700cm^{-1}有吸收谱带。CH 面内弯曲振动在 1600 ~ 1000cm^{-1}呈现吸收谱带。在 2000 ~ 1700cm^{-1}有多重较弱的谱带，归属于 CH 在 1000 ~ 700cm^{-1}振动的组频及倍频。在 1600cm^{-1}的谱带主要归属于 C ⩦ C 键的“quadrant”伸缩振动，但稍微与 CH 面内弯曲振动相作用。由于取代基位置的变化，有时引起 1600cm^{-1}处呈现双重谱带。

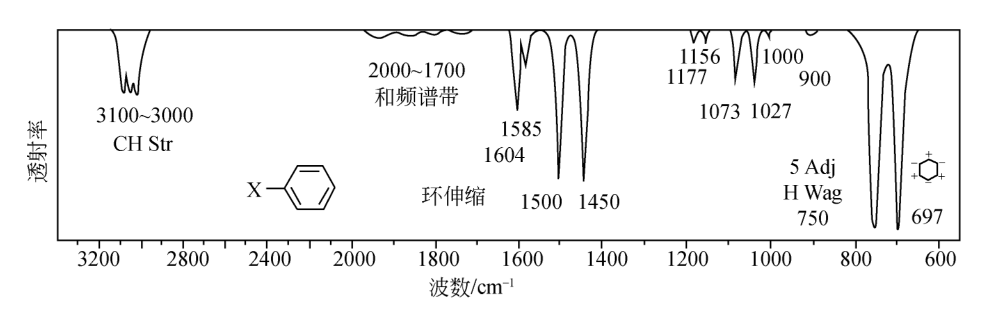


图 3.12 典型的单取代苯的红外光谱及谱带归属[3,6-9]

苯环上不同位置与不同数量的取代基，使 900 ~ 700cm^{-1}呈现各种富有特征的 CH 摇摆振动的谱带。如图 3.13 所示，根据这些谱带，可以判定取代基衍生物的结构。

图 3.14 为甲基取代苯的红外光谱及相应的谱带归属。

图 3.15 为二甲基取代苯的红外光谱及相应的谱带归属。

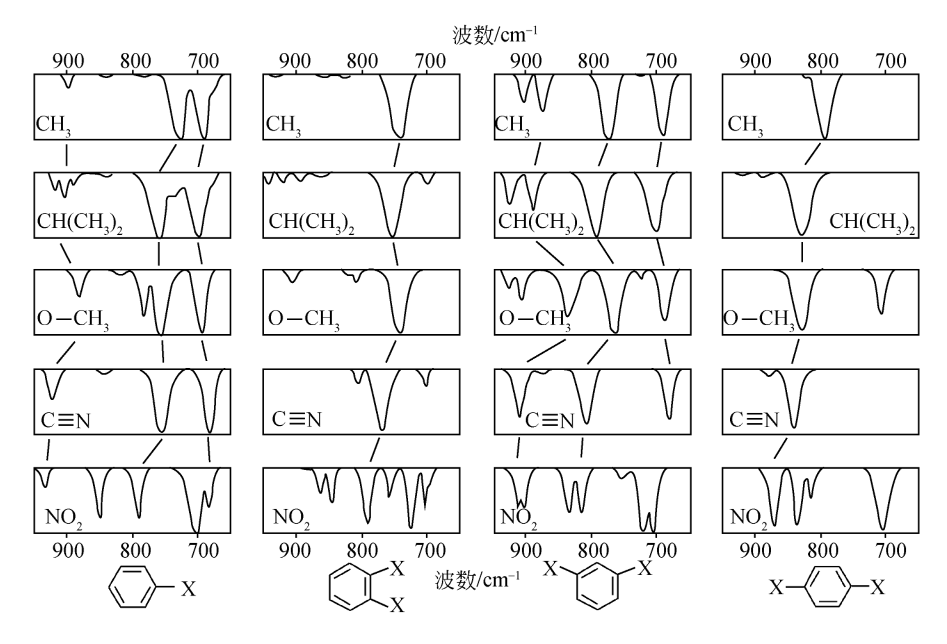


图 3.13　某些苯环衍生物在 900 ~ 700cm⁻¹ 的红外光谱[3,6-9]

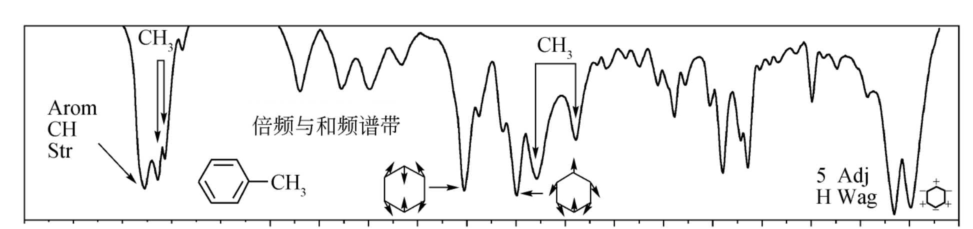
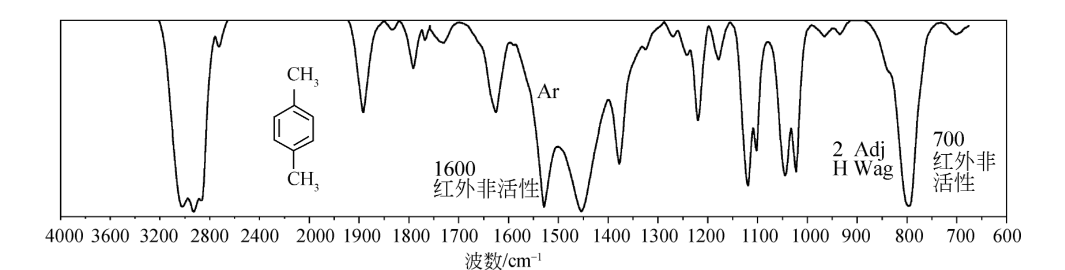


图 3.14　甲基取代苯的红外光谱及谱带归属[3,6-9]



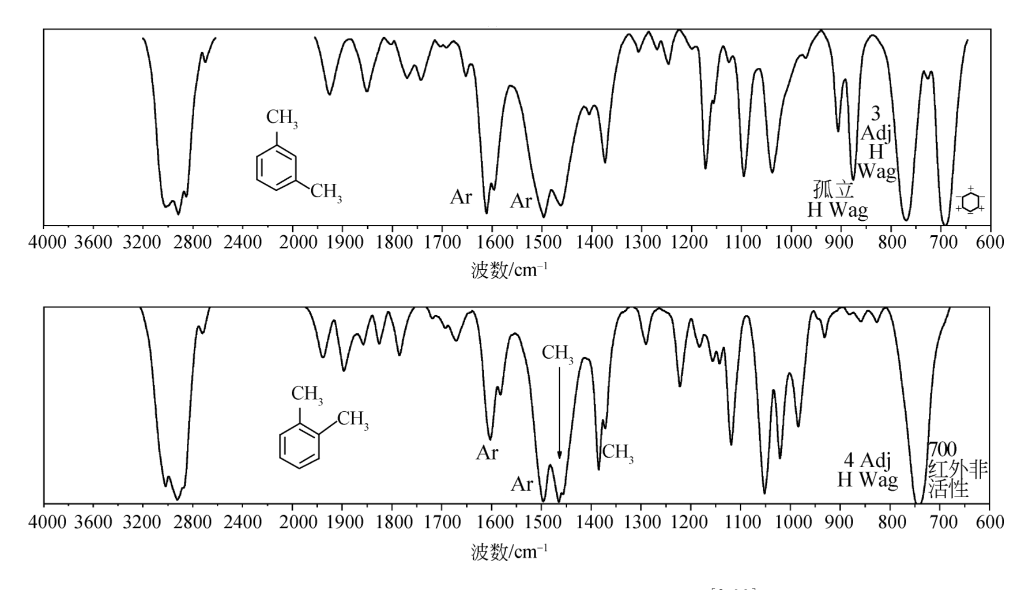
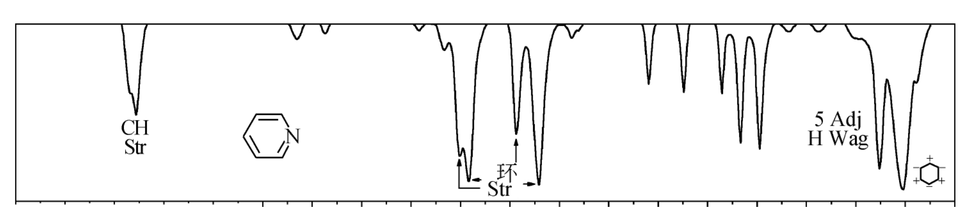


图 3.15　二甲基苯的红外光谱及谱带归属[3,6-9]

Ar—苯环，下同

图 3.16 为吡啶及 4-甲基吡啶的红外光谱及谱带归属。



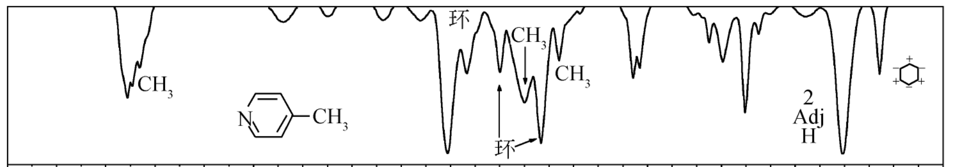


图 3.16　吡啶及 4-甲基吡啶的红外光谱及谱带归属[3,6-9]

图 3.17 列举了含氧、硫、氮等原子的五元芳香环的红外光谱及谱带归属。

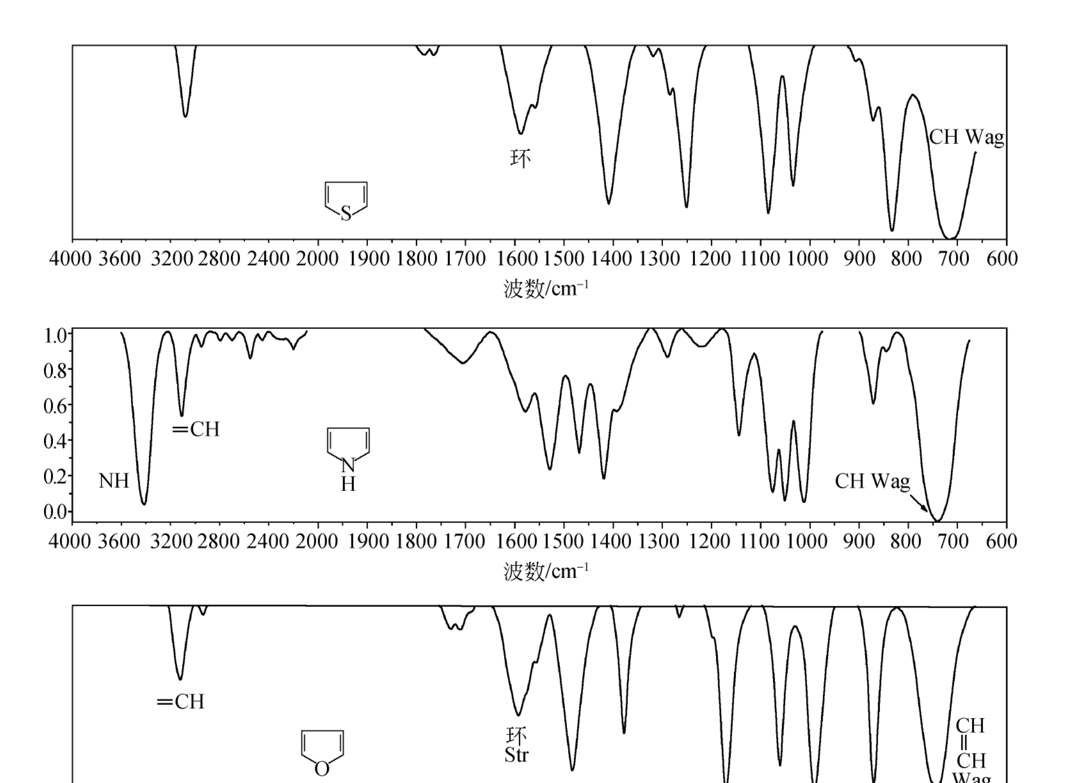
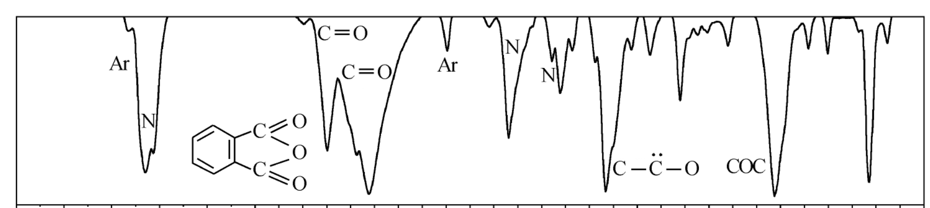
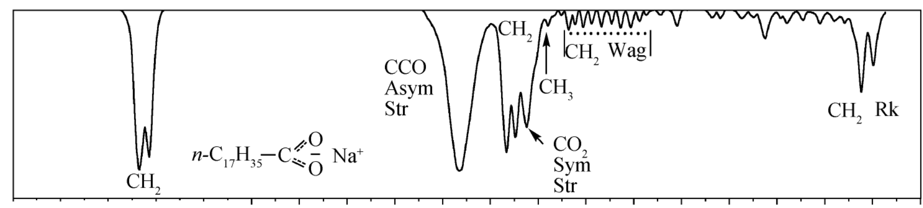


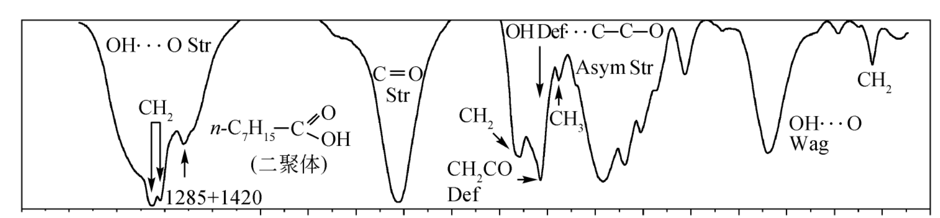
图 3.17　含氧、硫、氮等原子的五元芳香环的红外光谱及谱带归属[3,6-9]

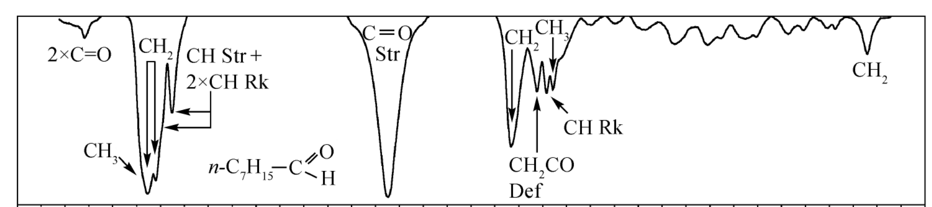
3.2.5　羰基化合物

羰基化合物的 C═O 伸缩振动在 1900 ~ 1550cm^{-1}呈现一个强烈的红外吸收谱带。表征酮类的最佳方法就是识别在 1715cm^{-1}附近的强烈的 C═O 红外吸收。一般来讲，羰基和与其相连的碳、氧官能团有相互作用。与羰基相连接的 CH_3 在 1370 ~ 1350cm^{-1}有强烈的对称变形振动频率（见图 3.18）。醛中与羰基相连接的 CH 在 2900 ~ 2800cm^{-1} 及 2775 ~ 2695cm^{-1} 有两个伸缩振动谱带。在 1410 ~ 1380cm^{-1}有一个谱带，归属于氢的面内摇摆振动。多数烷基醛的羰基在 1740 ~ 1720cm^{-1}有强烈的伸缩振动谱带，而芳基醛的羰基伸缩振动谱带在 1710 ~ 1685cm^{-1}。芳基醛在 1210 ~ 1160cm^{-1}有一个谱带，归属于芳基—C 键的振动，而芳环振动则在 1310 ~ 1260cm^{-1}。非环状饱和酸酐在 1820 ~ 1750cm^{-1}有振动吸收，而共轭酸酐的振动谱带则在 1775 ~ 1720cm^{-1}。









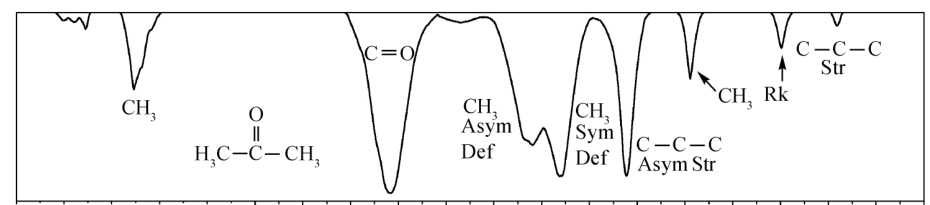


图 3.18　几种酮、醛、酸、酸酐及羧酸盐的红外光谱及谱带归属[3,6-9]

羧酸在 $3000cm^{-1}$ 呈现宽而强的 OH 伸缩振动谱带，该谱带通常将位于 $3100 \sim 2800cm^{-1}$ 的 CH 伸缩振动所掩盖。位于 $1300cm^{-1}$ 和 $1420cm^{-1}$ 的 C—O 伸缩振动及 OH 变形振动相互作用，使羧酸二聚体在 $2700 \sim 2500cm^{-1}$ 呈现显著的肩峰。而羧酸单体，则在 $3580 \sim 3500cm^{-1}$ 呈现弱而尖锐的谱带。

当羧酸形成盐时，C═O 及 C—O 被两个等价的碳—氧键所替代，共键力常数介于 C═O 及 C—O 之间：

$$-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O^-\end{matrix} \longleftrightarrow -C\begin{matrix}\nearrow O^- \\ \searrow O\end{matrix} \quad 或 \quad -C\begin{matrix}\nearrow O \\ - \\ \searrow O\end{matrix}$$

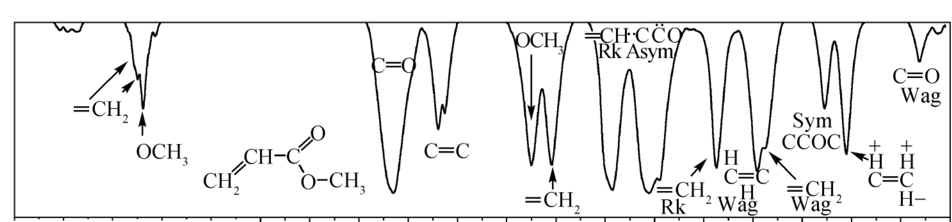
这一结构的强烈的振动偶合，在 $1650 \sim 1540cm^{-1}$ 形成强烈的反对称 COO 伸缩振动谱带，在 $1450 \sim 1360cm^{-1}$ 形成稍弱的对称伸缩振动谱带。乙酸盐在 $1600 \sim 1550$ 及 $1450 \sim 1400cm^{-1}$ 有强烈的吸收，在 $1050cm^{-1}$，$1020cm^{-1}$ 及 $925cm^{-1}$ 处有较弱的吸收。甲酸盐在 $2930cm^{-1}$，$1600cm^{-1}$，$1360cm^{-1}$，$775cm^{-1}$ 附近有吸收谱带。图 3.18 为几种特征的酮、醛、酸、酸酐及羧酸盐的红外光谱及谱带的振动归属。

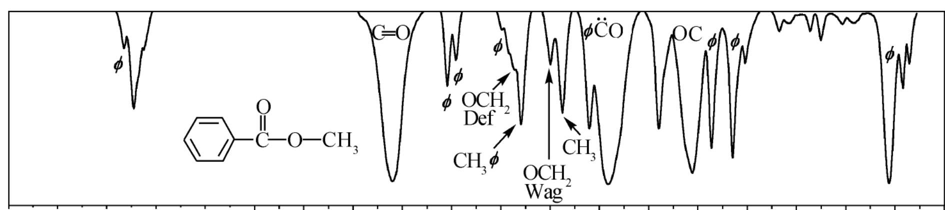
酯基的红外光谱在 $1740cm^{-1}$ 附近呈现强烈的 C═O 伸缩振动，在 $1200cm^{-1}$ 附近呈现 C—O 伸缩振动。甲酸酯的 C═O 伸缩振动在 $1725 \sim 1720cm^{-1}$。大多数其他烷基取代酯的振动在 $1750 \sim 1735cm^{-1}$。当 C═O 与 C═C 或芳基官能团共轭时，在 $1740 \sim 1715cm^{-1}$ 有振动吸收谱带。当有吸电子官能团如烯基或芳基与碳成单键时，羰基频率会增加。例如乙酸乙烯酯在 $1770cm^{-1}$ 有振动吸收，而乙酸乙酯则在 $1740cm^{-1}$ 处有振动吸收。酯的 C—O 单键通常与分子中的 C—C 键相作用。强度最高、用处最大的单键振动位于 $1200cm^{-1}$ 附近。实际上与羰基相邻的 C—O 键，由于共轭效应，通常比其他单键更难变形。乙酸乙酯的 C—O 键在 $1260 \sim 1230cm^{-1}$ 有吸收，而大多数其他饱和酯则在 $1210 \sim 1160cm^{-1}$ 有强烈的吸收。人们将 $1250cm^{-1}$ 附近的振动描述为 C—C—O 反对称伸缩振动，而将 $1050cm^{-1}$ 附近的吸收归属为 O—CH_2—C 的反对称伸缩振动。

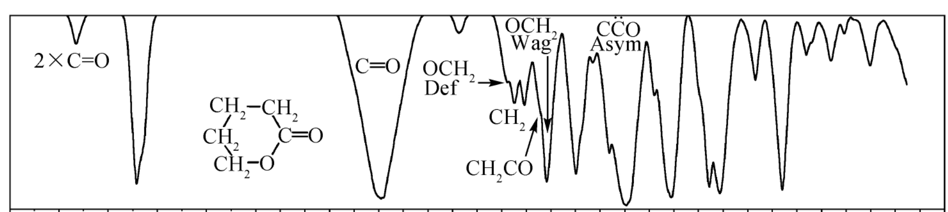
酯与乙烯基共轭时，例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等通常在 $1300 \sim 1600cm^{-1}$ 呈现多重吸收。酯与芳基共轭时，例如苯甲酸酯或对苯二甲酸酯，在 $1280cm^{-1}$ 有一强烈吸收，而与伯醇形成的酯在 $1120cm^{-1}$ 有第二个吸收谱带。图 3.19 列举了几种典型的酯类化合物的红外光谱及谱带振动归属。

氨基酸通常以离子对的形式存在：

$$\begin{matrix}H_3N \searrow \\ \quad CH-C\begin{matrix}\nearrow O \\ - \\ \searrow O\end{matrix} \\ \swarrow\end{matrix}$$







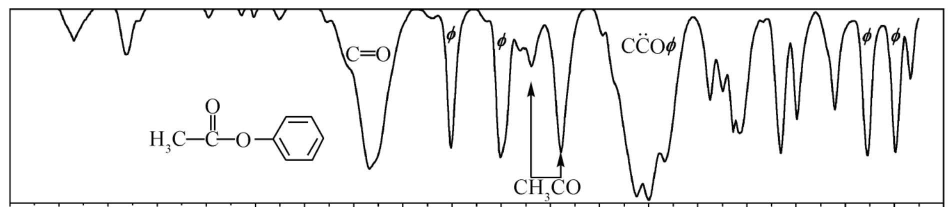


图 3.19　几种典型的酯类化合物的红外光谱及谱带归属[3,6-9]

因而，这类化合物的红外吸收光谱呈现离子化羰基及铵盐的特征谱带。NH_3^+ 伸缩振动频率通常为 3100 ~ 2600cm^{-1}，成为一既宽又强烈的谱带，并且在低频一侧呈现多重峰，有时延伸至 2200cm^{-1}。在 2200 ~ 2000cm^{-1} 有一相当明显的组频谱带，类似于氯化铵的谱带。可归属于 NH_3^+ 非对称变形振动及 NH_3^+ 受限旋转振动的组合。图 3.20 为几种氨基酸及其盐的红外光谱和主要谱带归属。

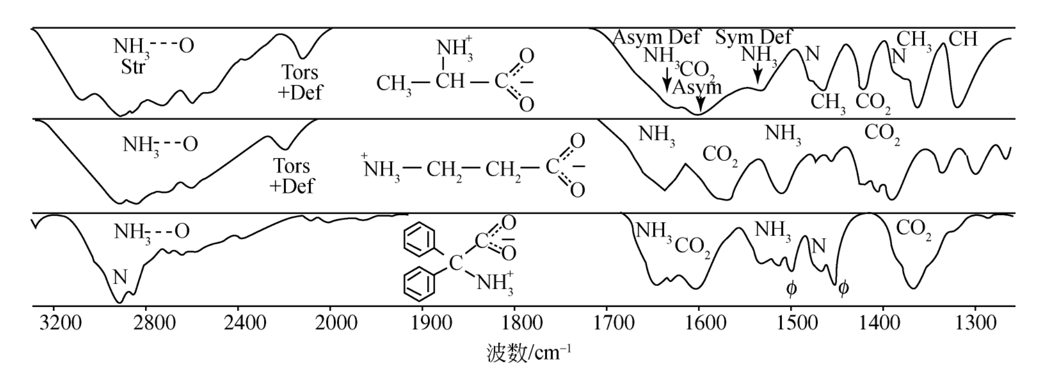


图 3.20　氨基酸及其盐的红外光谱和谱带归属[3,6-9]

酰胺通常在 1695～1630cm^{-1}有强烈的吸收。未取代酰胺在固体状态下在 3350cm^{-1}及 3180cm^{-1}呈现 NH_2 反对称伸缩振动吸收峰，在 1670～1620cm^{-1}有强烈吸收，由于 C═O 伸缩振动与 NH_2 变形振动而呈现 1655cm^{-1}及 1630cm^{-1}的双峰。在溶液中则有 3520cm^{-1}，3400cm^{-1}，1690～1670cm^{-1}（C═O）及 1620～1614cm^{-1}吸收峰（NH_2 变形振动弱峰）。固体样品与溶液样品的红外光谱的区别来源于氢键。酰胺光谱的特征主要起源于共轭结构，该结构削弱了 C═O 键而增强了 C—N 键：

$$-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2 \longleftrightarrow -\overset{\overset{\displaystyle O^-}{|}}{C}=\overset{+}{N}H_2$$

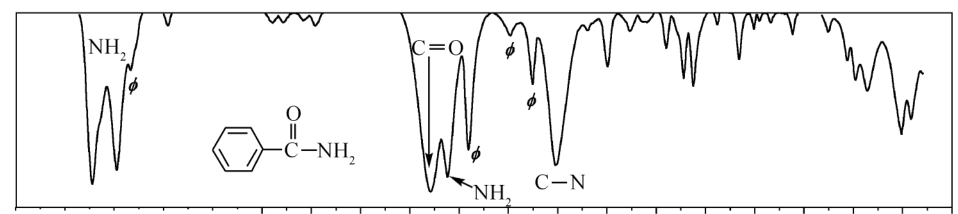
在未取代的酰胺中，C—N 伸缩振动频率位于 1400cm^{-1}。NH_2 摇摆振动的谱峰则位于 750～600cm^{-1}[3,6-9]。

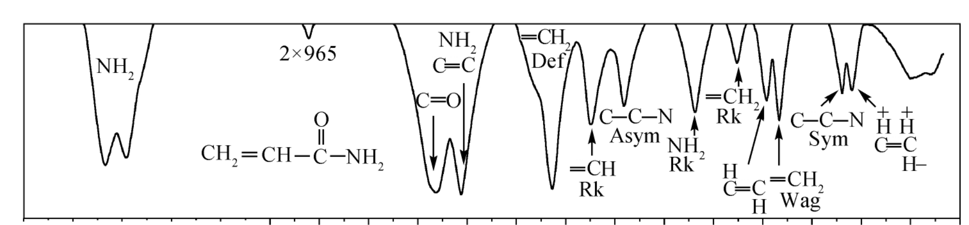
在反式 *N*-单取代酰胺中，NH 和 C═O 处于反式构型。在固体状态，NH 伸缩振动位于 3300cm^{-1}。在 3100cm^{-1}处有一弱谱带，是由 1550cm^{-1}谱带的倍频引起的。羰基在 1680～1630cm^{-1}有强烈的吸收。NH 面内弯曲振动频率与因共轭而增强的 C—N 伸缩振动频率很相近，因而相互作用。在 CNH 振动中，如果氮与氢运动方向相反，则 NH 弯曲振动与 C—N 伸缩振动在 1550cm^{-1}有强烈吸收，这是单取代酰胺的特征谱带。在 CNH 振动中，如果氮与氢运动方向相同，则在 1250cm^{-1}出现一弱谱带。NH 的面外摇摆振动在 700cm^{-1}附近有宽谱带。在溶液中，与上述振动相对应的谱带出现于 3470～3400cm^{-1}、1700～1670cm^{-1}及 1540～1510cm^{-1}。吸电子取代基会使羰基频率升高。

在顺式 *N*-单取代酰胺中，如含环状结构的酰胺，NH 伸缩振动位于 3200cm^{-1}（强），在 3100cm^{-1}附近有 C═O 伸缩振动与 NH 弯曲振动的组频谱带。含六元环及七元环的酰胺，羰基伸缩振动在 1650cm^{-1}附近；含五元环的酰胺，羰基伸缩

振动在 1750～1700cm^{-1}。

在含环状结构的单取代酰胺中，1600～1500cm^{-1}无振动吸收。在顺式结构的单取代酰胺中，NH 弯曲振动在 1490～1440cm^{-1}，C—N 伸缩振动在 1350～1310cm^{-1}。这些振动模式相互作用很弱。NH 摇摆振动在 800cm^{-1}呈现宽谱带。反式单取代酰胺与顺式单取代酰胺红外光谱的区别主要在于 NH 振动。形成氢键的反式单取代结构在 3300cm^{-1}，3080cm^{-1}及 1550cm^{-1}有吸收谱带，而形成氢键的顺式结构（二聚体）在 3200cm^{-1}及 3080cm^{-1}有吸收谱带。一些典型的酰胺的红外光谱及振动归属如图 3.21 所示。





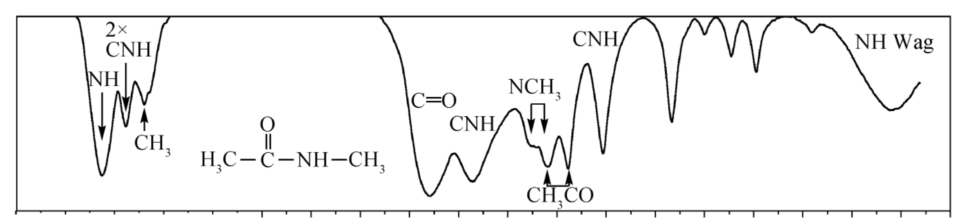


图 3.21 一些典型的酰胺的红外光谱及谱峰归属[3,6-9]

3.2.6 醇、酚、醚

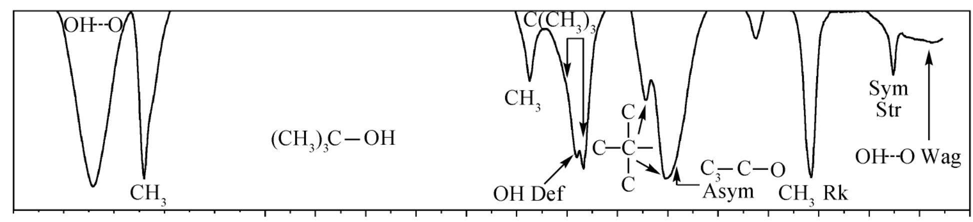
羟基的振动谱带的位置与形状，与化合物所处环境有很大的关系。在液态或固态醇的红外光谱中，在 3300cm^{-1}附近呈现出非常宽而又强烈的吸收谱带，该

谱带是由 O—H---O 的伸缩振动所引起的。而在 CCl_4 中，醇羟基则在 $3640cm^{-1}$ 处有一尖锐的谱带。酚与酚类化合物的 C—O 伸缩振动有强烈的吸收，如表 3.3 所示。

表 3.3　醇与酚类化合物的红外光谱中 C—O 伸缩振动[3,6-9]

化合物	C—O 伸缩振动/cm^{-1}
伯醇（CH_2—OH）	1075～1000
脂肪族仲醇（烷基—CHOH—烷基）	1150～1075
芳香族仲醇（芳基—CHOH—）	1075～1000
叔醇	1210～1100
酚	1260～1180

典型的醇的红外光谱及谱带归属列于图 3.22 中。



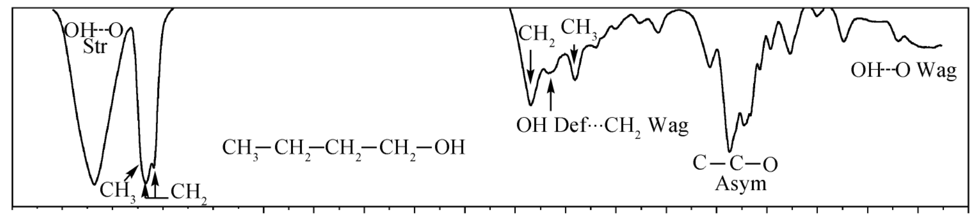
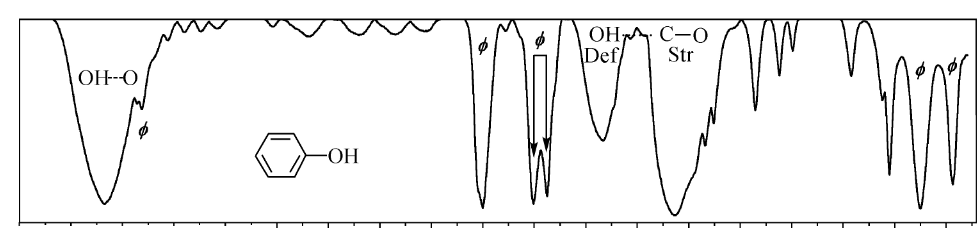


图 3.22　两种醇化合物的红外光谱及谱带归属[3,6-9]

苯酚在固体和溶液中的红外光谱及谱带归属列于图 3.23 中。

脂肪族醚的 CH_2—O—CH_2 在 1140～$1085cm^{-1}$ 有强烈的谱带。多数简单的脂肪族醚吸收谱带为 $1125cm^{-1}$，被称为 C—O—C 反对称伸缩振动谱带。当然醚的这一振动也含有其他骨架的振动成分。最显著的谱带位移是 CH_3 对称变形振动，在 C—CH_3 中位于 $1375cm^{-1}$，而在 O—CH_3 中位移至 $1450cm^{-1}$，这是由于氧的电负性所引起的。C—O—C 的对称伸缩振动，在芳醚中位于 1310～$1210cm^{-1}$ 及



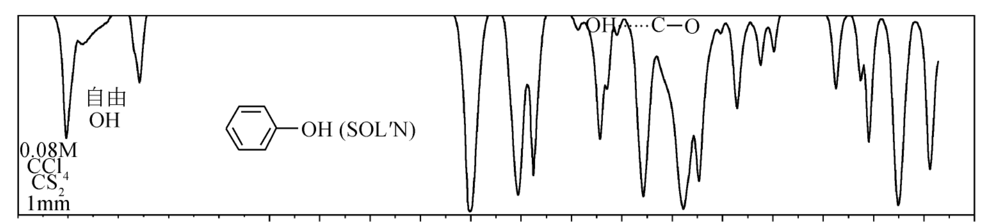
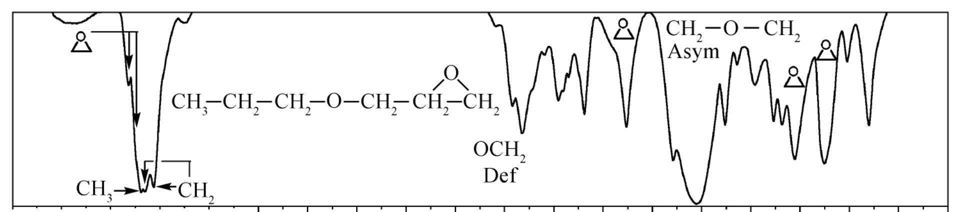
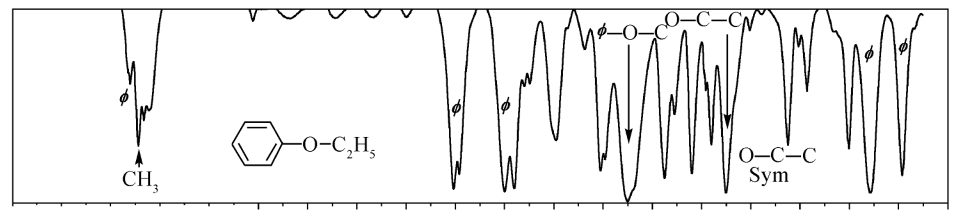


图 3.23　苯酚在固体和溶液中的红外光谱及谱带归属[3,6-9]

图中："M" 为非法定单位，1M = 1mol· L⁻¹；SOL'N 指 "在溶液中的"。下同

1050 ~ 1010cm⁻¹ （O—CH_3）；在乙烯基醚中，位于 1225 ~ 1200cm⁻¹。图 3.24 为几种典型的醚化合物的红外光谱及谱带归属。





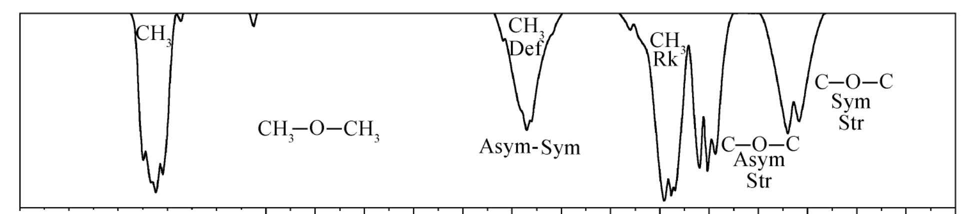


图 3.24　几种醚化合物的红外光谱及谱带归属[3,6-9]

3.2.7　胺、含 C═N、N ═O 及 N ═N 键的化合物

NH_2 官能团在 3550 ~ 3330cm^{-1} 呈现反对称伸缩振动，在 3450 ~ 3250cm^{-1} 呈现对称伸缩振动。液态有机胺的红外光谱通常在 3200cm^{-1} 呈现一肩峰，可归属于位于 1600cm^{-1} 的 NH_2 的变形振动的倍频与伸缩振动的费米共振所引起的振动模式。多数液态脂肪族胺在 3400 ~ 3350cm^{-1} 、3330 ~ 3270cm^{-1} 有吸收谱带。多数液态芳香族胺在 3500 ~ 3390cm^{-1} 及 3420 ~ 3330cm^{-1} 有吸收谱带。多数一级胺的变形振动频率在 1650 ~ 1590cm^{-1} 。液态脂肪族胺 NH_2 的摇摆及扭曲振动在 850 ~ 750cm^{-1} 呈现宽大而又强烈的吸收。二级胺在 3500 ~ 3300cm^{-1} 呈现一弱的 NH 伸缩振动谱带，在 750 ~ 700cm^{-1} 呈现强的 NH 摇摆振动谱带。芳香族二级胺在 1510cm^{-1} 有—CNH 弯曲振动吸收谱带，位于芳环的 1500cm^{-1} 谱带附近。多数脂肪族二级胺在此区域无振动吸收。

脂肪族一级胺，具有 α-碳（CH_2—NH_2）的结构的红外光谱，在 1090 ~ 1068cm^{-1} 有一中等强度的吸收谱带。脂肪族二级胺，具有 α-碳（CH_2—NH—CH_2）结构的红外光谱，在 1146 ~ 1132cm^{-1} 有一中等强度的吸收谱带。这些谱带分别含有 C—C—N 反对称伸缩振动及 C—N—C 伸缩振动。

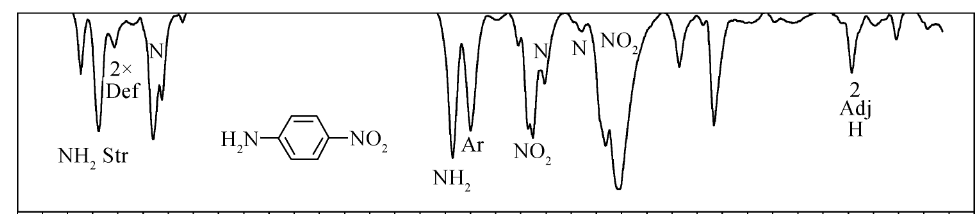
在芳香族一级胺中，氮原子与芳环直接相连，其光谱在 1330 ~ 1260cm^{-1} 有强烈吸收，归属于芳环碳氮键的伸缩振动。芳香族二级胺则在 1342 ~ 1320cm^{-1} 及 1315 ~ 1250cm^{-1} 呈现强吸收谱带。

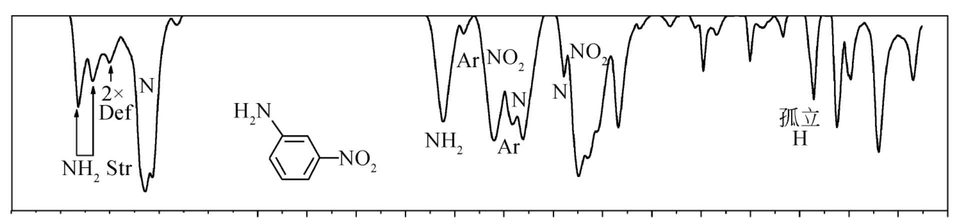
硝基官能团含有两个一致的 NO 键：

$$-\overset{+}{N}{\overset{\displaystyle =O}{\underset{\displaystyle -O^-}{}}} \longleftrightarrow -\overset{+}{N}{\overset{\displaystyle -O^-}{\underset{\displaystyle =O}{}}} \quad 或 \quad -\overset{+}{N}{\overset{\displaystyle \cdots O}{\underset{\displaystyle \cdots O}{}}}{}^{-}$$

脂肪族硝基化合物在 1556 ~ 1545cm^{-1} 有强的反对称伸缩振动谱带，在 1390 ~ 1355cm^{-1} 有稍弱的对称伸缩振动谱带。当 CH_3 官能团与 α-碳相连时，

NO_2 的对称伸缩振动与 CH_3 的对称变形振动相作用，在 1390cm^{-1} 及 1360cm^{-1} 处呈现双谱带。芳香族硝基化合物在 1530～1500cm^{-1} 有强烈的吸收谱带，而在1370～1330cm^{-1} 有较弱的吸收谱带，此外芳环在 760～705cm^{-1} 有强吸收谱带。但是在 900～700cm^{-1} 的邻－氨基硝基苯、对－氨基硝基苯、间－氨基硝基苯特征峰的归属，由于 NO_2 面外弯曲振动的作用，变得难以确定。邻－氨基硝基苯、对－氨基硝基苯、间－氨基硝基苯的红外谱图及谱带归属如图 3. 25 所示。





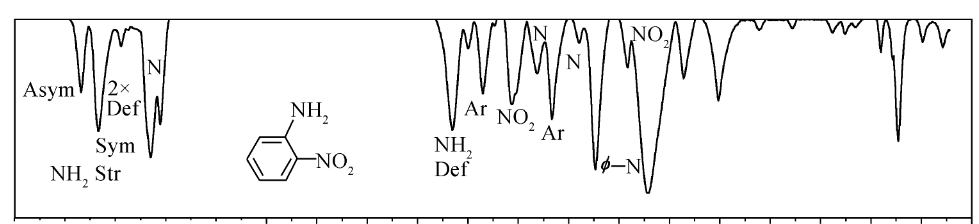


图 3. 25 对－氨基硝基苯的红外谱图及谱带归属、间－氨基硝基苯、邻－氨基硝基苯[3,6-9]

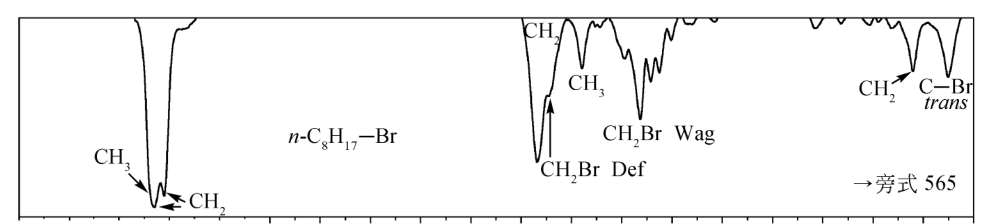
脂肪族席夫碱（R—C═N—R）在 1670cm^{-1} 处，芳香族席夫碱在 1630cm^{-1} 处有吸收谱带。C═N 键的谱带强度介于 C═O 及 C═C 之间。C═N—OH 官能团无论是脂肪族还是芳香族，在 3300～3150cm^{-1} 均有强和宽的吸收谱带，归属于 OH 伸缩振动，在 1690～1620cm^{-1} 有 C═N 伸缩振动谱带，在 930cm^{-1} 附近有

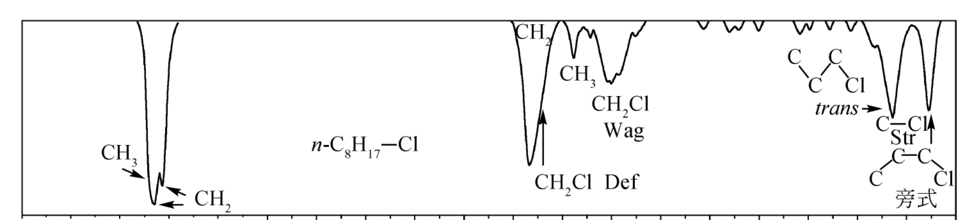
N—O 伸缩振动谱带。

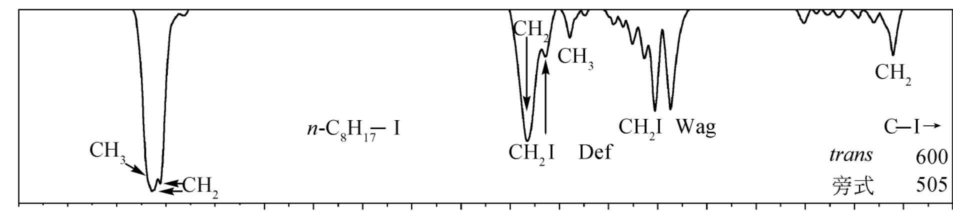
一些叠氮（N═N）化合物由于中心对称等原因，红外吸收光谱是禁阻的。但是，其拉曼光谱的信息却是很丰富。

3.2.8　含卤素或硼、硅、磷、硫的化合物

FCH 化合物中的 CH 振动谱带在 3000cm^{-1}左右，与 F 原子数相关。CF_3H 在 3062cm^{-1}，—CF_2H 在 3008cm^{-1}，═CFH 在 2990cm^{-1}处有红外吸收谱带。CF_3 及 CF_2 中的碳氟键的红外光谱比较难区分，CF_3 官能团在 1350～1120cm^{-1}，CF_2 在 1280～1120cm^{-1}有吸收谱带。脂肪族卤素化合物中，C—Cl 键的吸收谱带在 830～560cm^{-1}，C—Br 键的吸收谱带在 680～515cm^{-1}，C—I 键的吸收谱带在 610～485cm^{-1}。图 3.26 列举了一些卤素化合物的红外光谱及谱带归属。







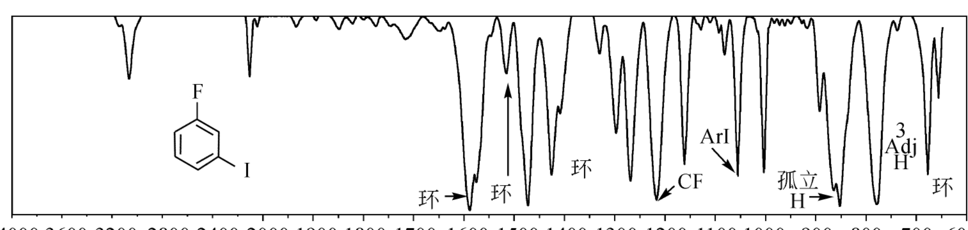
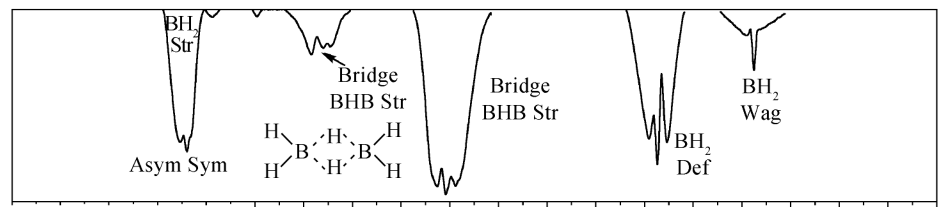
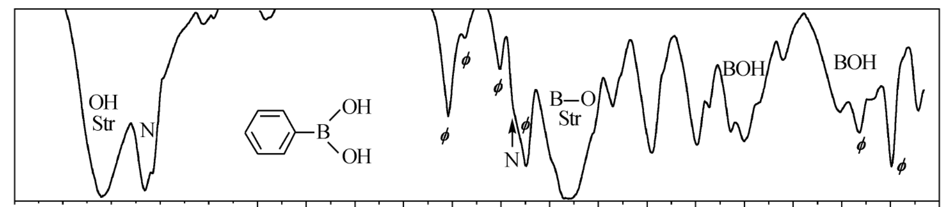


图 3.26　卤素化合物的红外光谱及谱带归属[3,6-9]

B—O 键通常在 1380 ~ 1310cm^{-1} 有特征吸收谱带。BH 及 BH_2 在 2640 ~ 2350cm^{-1}有伸缩振动谱带。BH_2 的振动谱带呈双峰，BH_2 变形振动谱带在1205 ~ 1140cm^{-1}，BH_2 的摇摆振动谱带在 975 ~ 920cm^{-1}。

常见的含硼化合物的红外光谱及谱带归属如图 3.27 所示。





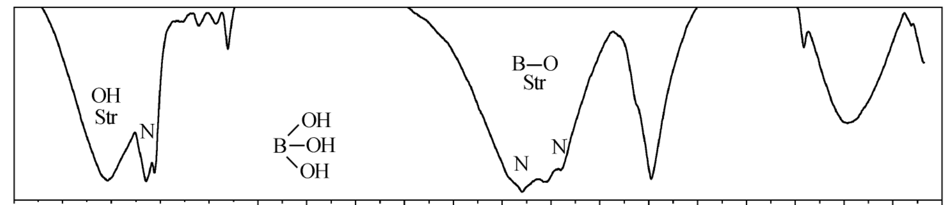


图 3.27　含硼化合物的红外光谱及谱带归属[3,6-9]

图 3. 28 为几种含硅化合物的红外光谱及谱带归属。

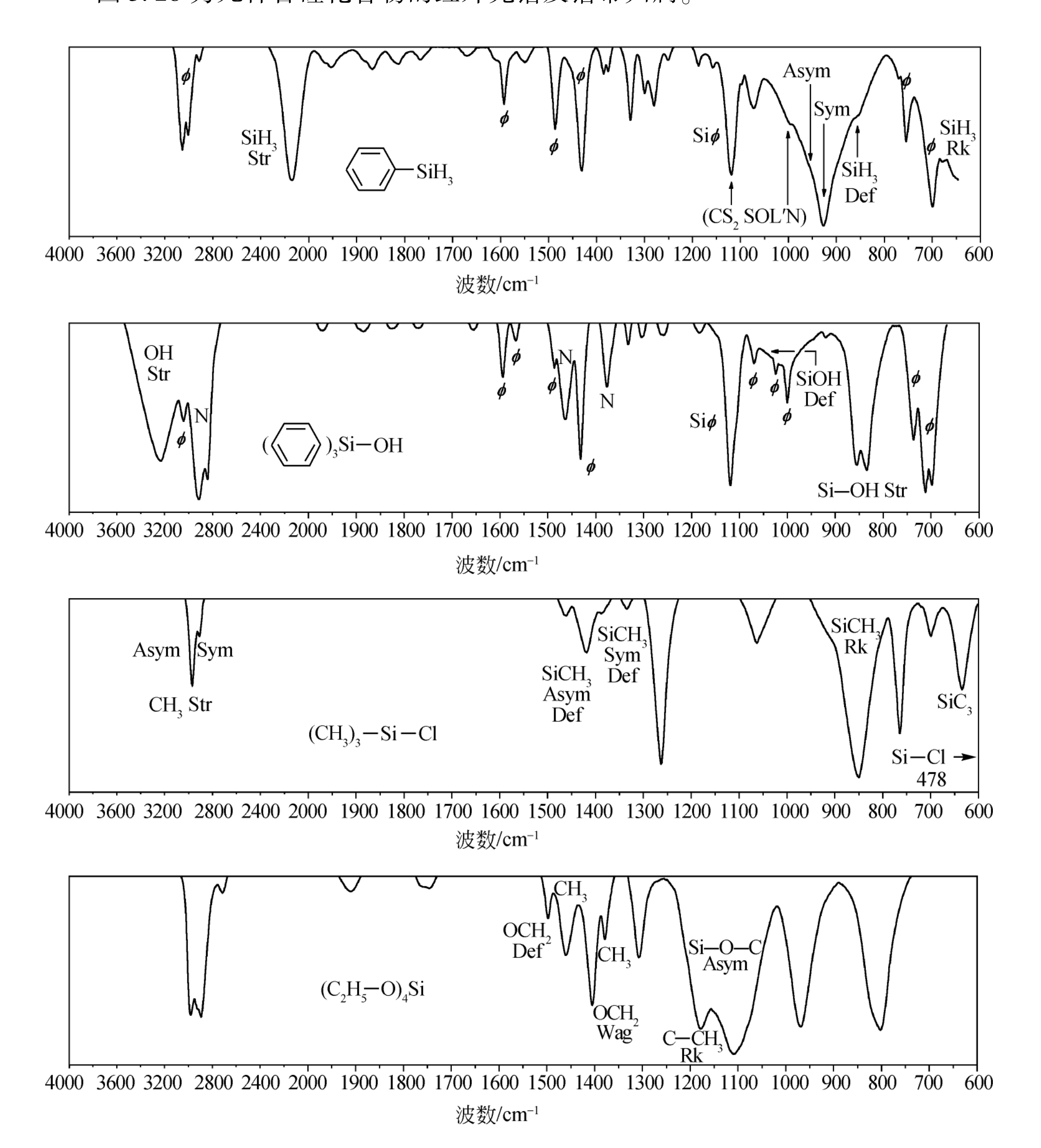
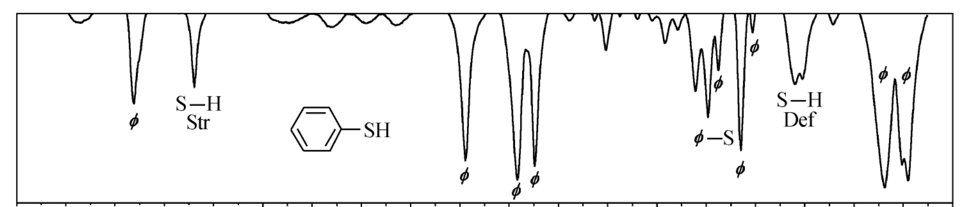
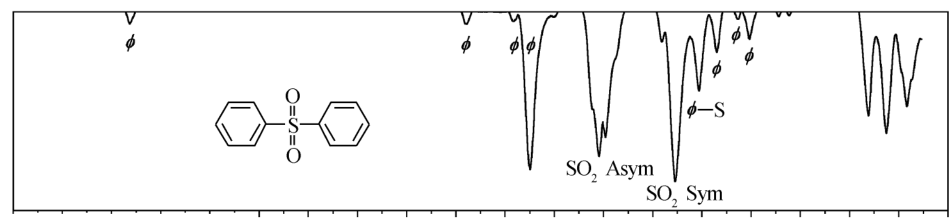


图 3. 28　含硅化合物的红外光谱及谱带归属[3,6-9]

图 3. 29 为几种含硫化合物的红外光谱及谱带归属。





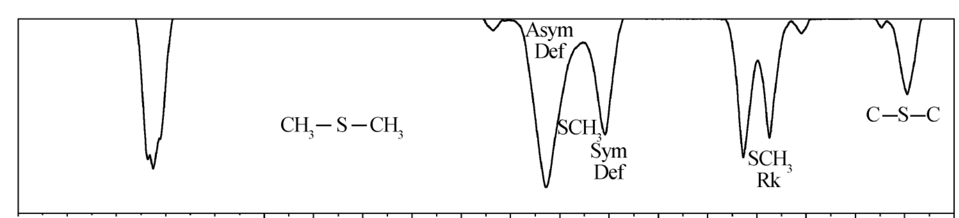
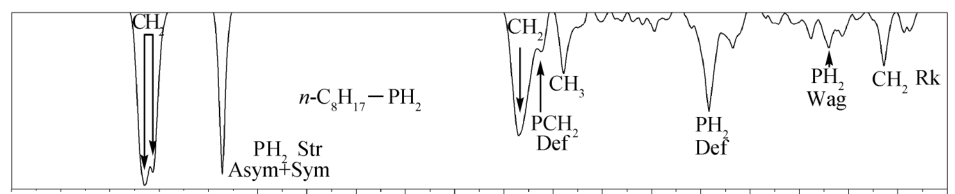


图 3. 29　含硫化合物的红外光谱及谱带归属[3,6-9]

图 3. 30 为几种含磷化合物的红外光谱及谱带归属。



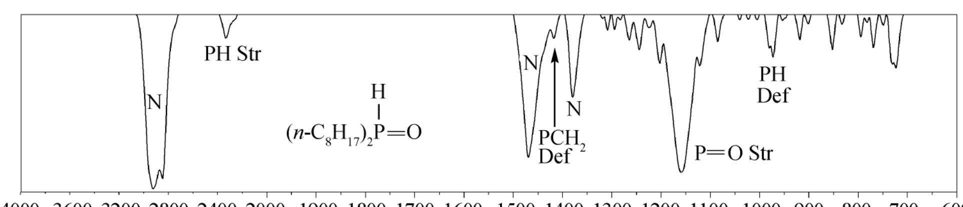


图 3.30　含磷化合物的红外光谱及谱带归属[3,6-9]

3.3　影响基团频率的因素

同一种化学键或基团的特征吸收频率在纯的分子和外界环境中只是大致相同，即有一定的频率范围。分子中总存在不同程度的各种偶合，从而使谱带发生位移。这种谱带的位移反过来又为我们提供了关于分子邻接基团的情况。例如 C═O 的伸缩振动频率在不同的羰基化合物中有一定的差别，酰氯在 $1790cm^{-1}$，酰胺在 $1680cm^{-1}$，因此根据 C═O 伸缩振动频率的差别和谱带形状可以研究羰基化合物的类型。

影响频率位移的因素可分为两类，一是内部结构因素，二是外部因素，大体上可以归纳为以下几个方面。

3.3.1　物态变化的影响

红外光谱可以在样品的各种物理状态（气态、液态、固态、溶液或悬浮液）下进行测量，由于状态的不同，它们的光谱往往有不同程度的变化。

气态分子由于分子间相互作用较弱，往往给出振动 - 转动光谱。图 3.31 为气态甲烷的振动及转动光谱，在振动吸收带两侧，可以看到精细的转动吸收谱带[3]。

对于大多数有机化合物来说，分子惯性矩很大，分子转动带间距离很小，以致难以分辨出单个的转动谱带。它们的光谱仅是各转动谱带相叠加的轮廓，如图 3.32（a）所示。若样品以液态或固态进行测量，分子间的自由转动受到阻碍，结果连相叠加的轮廓也消失了，变成一个宽的吸收谱带，如图 3.32（b）所示。对离聚物样品来说，当然不存在气态高分子样品谱图的解析问题，但测量中常遇到气态 CO_2 或气态 H_2O 的干扰。前者在 $2300cm^{-1}$ 附近，比较容易辨识，且干扰不大；后者在 $1620cm^{-1}$ 附近区域，对微量样品或较弱的谱带的测量有较大的干扰。因此，在测量微量样品或测量金属表面超薄涂层的反射吸收光谱及高分子材

料表面的漫反射光谱时，需要用干燥空气或氮气对样品室里的空气进行充分的干燥，然后再收集红外谱图。真空红外装置可避免水气的干扰，在液态，分子间相互作用较强，有的化合物存在很强的氢键作用。例如多数羧酸类化合物由于强的氢键作用而生成二聚体，因而使它的羰基和羟基谱带的频率比气态时要下降50～500cm^{-1}之多。

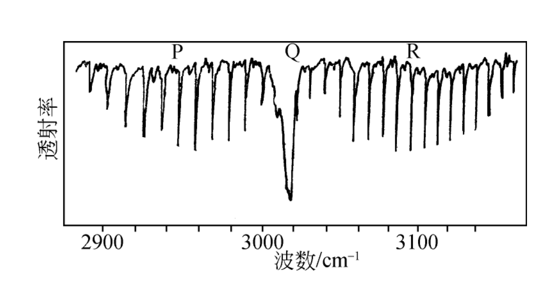


图 3.31　甲烷的振动及转动光谱
中间的一条谱带称为 Q 支；左侧谱带称为 P 支；右侧谱带称为 R 支

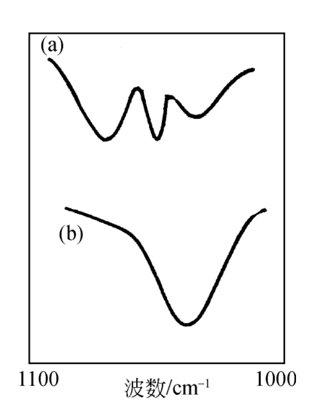


图 3.32　甲醇的红外光谱
（a）气态；（b）液态

在结晶的固体中，分子在晶格中有序排列，加强了分子间的相互作用。一个晶胞中含有若干个分子，分子中某种振动的跃迁矩的矢量和便是这个晶胞的跃迁矩。所以某种振动在单个分子中是红外活性的，在晶胞中不一定是活性的。例如化合物 $Br(CH_2)_8Br$，液态的红外谱图在 980cm^{-1}处有一中等强度的吸收带，但是这一吸收带在该化合物结晶态的红外光谱中完全消失了。与此同时，一条新的谱带出现在 580cm^{-1}处，归属于 CH_2 有序排列引起的新的跃迁矩。结晶态分子红外光谱的另一特征是谱带分裂。例如聚乙烯的 CH_2 面内摇摆振动在非晶态时只有一条谱带，位于 720cm^{-1}外，而在结晶态时分裂为 720cm^{-1}和 731cm^{-1}两条谱带（参见 3.4.2 节图 3.39）。

在一些有旋转异构体的化合物中，结晶态时只有一种异构体存在，而在液态时则可能以两种以上的异构体存在，因此谱带反而增多。相反，长链脂肪酸结晶中的亚甲基是全反式排列，由于振动相互偶合的缘故，在 1350～1180cm^{-1}出现一系列间距相等的吸收带，而在其液体的光谱中仅是一条很宽的谱带。还有一些具有不同晶型的化合物，常由于原子周围环境的变化而引起吸收谱带的变化，这种现象在低频区域特别敏感。

在溶液状态下进行测试，除了发生氢键效应之外，由于溶剂改变所产生的频率位移一般不大。在极性溶剂中，N—H，O—H，C—O，C—N 等极性官能团的伸缩振动频率，随溶剂极性的增加，向低频方向移动。在非极性溶剂中，极性基团的伸缩振动的频率位移可以用 Kirkwood-Bauer-Magat 的方程式近似计算：

$$\frac{\nu_g - \nu_l}{\nu_g} = c\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \tag{3.2}$$

式中：ν_g 和 ν_l 分别表示在气态和溶液中的频率；ε 为溶剂的介电常数。在极性溶剂中，这个关系不成立。一般情况下，C—C 振动受溶剂极性影响很小，C—H 振动可能位移 10～20cm^{-1}。

3.3.2　分子结构的影响

1. 诱导效应（*I*）

在具有一定极性的共价键中，随着取代基的电负性不同而产生不同程度的静电诱导作用，引起分子中电荷分布的变化，从而改变了键力常数，使振动的频率发生变化，这就是诱导效应。这种效应只沿着键的方向发生作用，故与分子的几何形状无关，而是随取代原子的电负性或取代基的总的电负性而变化。例如下面几个取代的丙酮化合物，随着取代基电负性增强，其羰基伸缩振动频率向高频方向位移：

R—C(=O)—R	R—O—C(=O)—R	CH_3—C(=O)—Cl	Cl—C(=O)—Cl	F—C(=O)—F
1715cm^{-1}	1735cm^{-1}	1800cm^{-1}	1827cm^{-1}	1928cm^{-1}

这种现象是由诱导效应引起的。在丙酮分子中的羰基略有极性，其氧原子具有一定的电负性，意味着成键的电子云离开键的几何中心而偏向氧原子。如果分子中的甲基被电负性强得多的氧原子或卤素原子所取代，由于它们对电子的吸引力增加而使电子云更接近于键的几何中心，因而降低了羰基键的极性，使其双键性增加，从而使振动频率增高。取代基的电负性愈大，诱导效应愈显著，因此，振动频率向高频位移也愈大。

2. 共轭效应

在 1，3-丁二烯的化合物中，所有的碳原子都在一个平面上。由于 π 电子云的可动性，分子中 C—C 单键具有一定程度的双键性，同时原来的双键的键能稍有减弱，这就是共轭效应。

由于共轭效应，C═C 伸缩振动频率向低频方向位移，同时吸收强度增加。正常的孤立的 C═C 伸缩振动频率在 1650cm^{-1}附近；而在 1,3-丁二烯中 C═C 伸缩振动频率位移到 1597cm^{-1}。当双键与苯环共轭时，因为苯本身的双键较弱，故位移较小，C═C 伸缩振动频率出现在 1625cm^{-1}附近。

羰基与苯环相连时，由于共轭效应使 C═O 伸缩振动频率向低频位移，在 1680cm^{-1}处产生吸收。另外，苯环的骨架伸缩振动在 1600cm^{-1}和 1580cm^{-1}处有两条谱带。正常情况下，前者稍强，后者较弱，有时甚至觉察不出来。但是当苯环与羰基或其他不饱和基团直接相连时，则后一谱带明显增强，在光谱中很明显。

由于共轭效应引起的羰基伸缩振动频率的降低，可由下面几个取代丙酮类化合物的吸收频率来加以证实：

$CH_2-C(=O)-CH_2-$　1725~1705cm^{-1}

$-CH=CH-C(=O)-CH_2-$　1685~1665cm^{-1}

$-CH=CH-C(=O)-CH=CH-$　1670~1660cm^{-1}

$CH_3-C(=O)-CH_3$　1715cm^{-1}

$R-C(=O)-\phi$　1700~1680cm^{-1}

$\phi-C(=O)-\phi$　1670~1660cm^{-1}

3. 中介效应（M）

酰氯（1800cm^{-1}）、酯（1740cm^{-1}）、酰胺（1670cm^{-1}）的羰基伸缩振动频率连续下降，这里频率的位移不能由诱导效应单一作用来解释，尤其在酰胺分子中氮原子的电负性比碳原子强，但是酰胺的羰基伸缩振动频率比丙酮低。这是由于酰胺分子中同时存在诱导效应和中介效应，而中介效应起了主要作用：

$-C(=O)-\ddot{N}< \longrightarrow -C(\overset{\delta-}{O})\!=\!\overset{\delta+}{N}<$

如果原子含有易极化的电子，以未共用电子对的形式存在而且与多重键连接，则可出现类似于共轭的效应。如以上结构式所示，氮原子上未共用电子对部分地通过 C—N 键向氧原子转移，结果削弱了碳氧双键，增强了碳氮键。

在一个分子中，诱导效应和中介效应往往同时存在，因此振动频率的位移方向将取决于哪一个效应占优势。如果诱导效应比中介效应强，则谱带向高频位移。反之，谱带向低频位移。下面 4 组羰基化合物的数据体现了这一规律（丙酮的 $\tilde{\nu}_{C=O}$ 为 1715cm^{-1}）：

	I与M的大小关系	$\tilde{\nu}_{C=O}$
R—C(=O)→S̈—R	$I<M$	$1690cm^{-1}$
R—C(=O)→Ö—R	$I>M$	$1735cm^{-1}$
ϕ—C(=O)→S̈—R	$I<M$	$1665cm^{-1}$
ϕ—C(=O)→Ö—R	$I>M$	$1725cm^{-1}$

氢键可以影响羰基频率，而当氢键与中介效应同时作用时，会产生最大的化学位移，因为此时产生如下的共振体系：

$$C—O\text{---}H—X— \longleftrightarrow C—O\text{---}H—X^{+}=$$

例如，羧酸在 CCl_4 溶液中形成二聚体：

$$R—C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!= O\text{---}H—O \diagdown\\ \diagdown O—H\text{---}O =\!\!\!\!\diagup\end{matrix}C—R \longleftrightarrow R—C\begin{matrix}\diagup \overset{-}{O}\text{---}H—\overset{+}{O} =\!\!\!\!\diagdown\\ =\!\!\!\!\diagdown \underset{+}{O}—H\text{---}\underset{-}{O} \diagup\end{matrix}C—R$$

当把二聚体作为一个整体考虑时，会出现两个羰基伸缩振动：对称和反对称。二聚体中存在一对称中心，因而反对称伸缩振动是红外活性的，出现在 1720 ~ $1680cm^{-1}$，而对称伸缩振动是拉曼活性的，出现在 1680 ~ $1640cm^{-1}$。

4. 键应力的影响

在甲烷分子中，碳原子位于正四面体的中心，它的键角为 109°28′。有时由于结合条件的改变，键角、键能发生变化，从而使振动频率产生位移。

键应力的影响在含有双键的振动中最为显著。例如 C═C 伸缩振动的频率在正常情况下约为 $1650cm^{-1}$，在环状结构的烯烃中，当环变小时，谱带向低频位移，这是由于键角改变使双键性减弱的原因。另外，双键上 CH 基团的键能增加，其伸缩振动频率向高频移动。如下所示：

	$\tilde{\nu}_{C=C}$	$\tilde{\nu}_{CH}$
环己烯	$1646cm^{-1}$	$3017cm^{-1}$
环戊烯	$1611cm^{-1}$	$3045cm^{-1}$
环丁烯	$1566cm^{-1}$	$3060cm^{-1}$

环状结构也能使 C═O 伸缩振动的频率发生变化。羰基在七元环和六元环上，其振动频率和直链分子的差不多。当羰基处在五元环或四元环上时，其振动频率随环的

原子个数减少而增加。这种现象可以在环状酮、内酯以及内酰胺等化合物中看到。

3.3.3 氢键的影响

一个含电负性较强的原子 X 的分子 R—X—H 与另一个含有未共用电子对的原子 Y 的分子 R′—Y 相互作用时，生成 R—XH---Y—R′形式的氢键。O，N，F，S，P 等原子都能生成氢键，但 S，P 等原子由于本身极性弱，生成的氢键也很弱。氢键除了和原子极性有关外，还和原子本身的大小有关。如 Cl 原子虽然极性很强，但由于本身体积大，因此生成的氢键很弱。对于伸缩振动，生成氢键后谱带发生三个变化，即谱带加宽、吸收强度加大和向低频方向位移。但是对于弯曲振动来说，氢键则引起谱带变窄，同时向高频方向位移[1-3]。

下面以异丙醇为例。异丙醇分子之间的氢键形成情况如下所示：

—O—H---O—H---O—H—O—H (each O bonded to R)

$R = (CH_3)_2CH—$

氢键对异丙醇羟基伸缩振动的影响如图 3.33 所示。图 3.33（a）中 O—H 伸缩振动频率和强度的变化是由于异丙醇分子间形成氢键所引起的[3,6-9]。

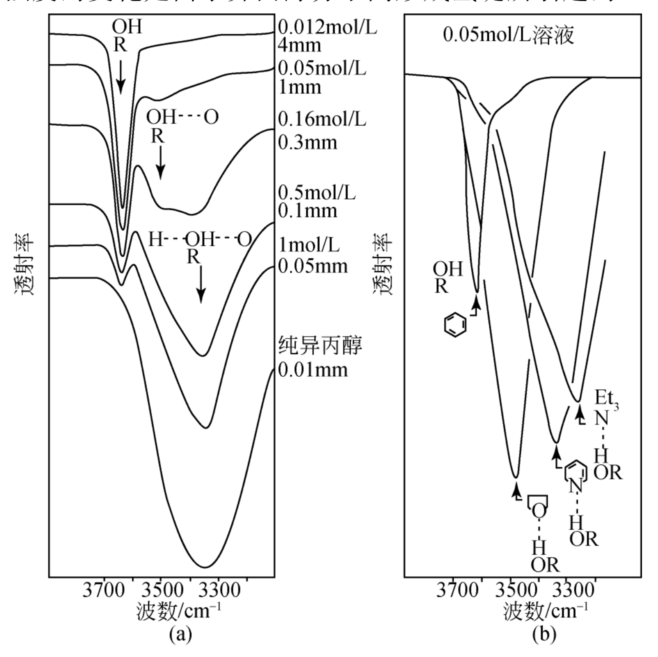


图 3.33 氢键对异丙醇羟基伸缩振动的影响

（a）改变浓度（溶剂为 CCl_4）；（b）改变溶剂

在很稀的浓度时，游离的醇羟基的伸缩振动以一个尖锐的小峰形式出现在 3640cm^{-1}。随着浓度的增加，分子间相互作用增强，因此自由的 O—H 不断减少。图 3. 33（b）则显示了改变溶剂后，氢键引起的谱带变化。

在下面的异构体中，邻位取代的官能团形成分子内氢键；对位取代的异构体生成分子间氢键：

图 3. 34 中，对位异构体在稀溶液中的红外光谱在这一区域呈现一尖锐的单峰。虽然图中并未给出浓度增加时对位异构体的谱图，但可以想象其变化趋势与图 3. 33（a）是一致的。邻位异构体生成分子内氢键，因此不受浓度的影响。图 3. 34 中，当增加其浓度时，谱带位置、形状均无变化，只是吸收强度随浓度加大而增强。因此用红外光谱谱带的变化方式，可以区分化合物的分子内氢键和分子间氢键。从本质上来讲，分子内氢键是单个溶质分子内的氢键。分子间氢键在这个例子中是溶质分子与溶质分子间的氢键。

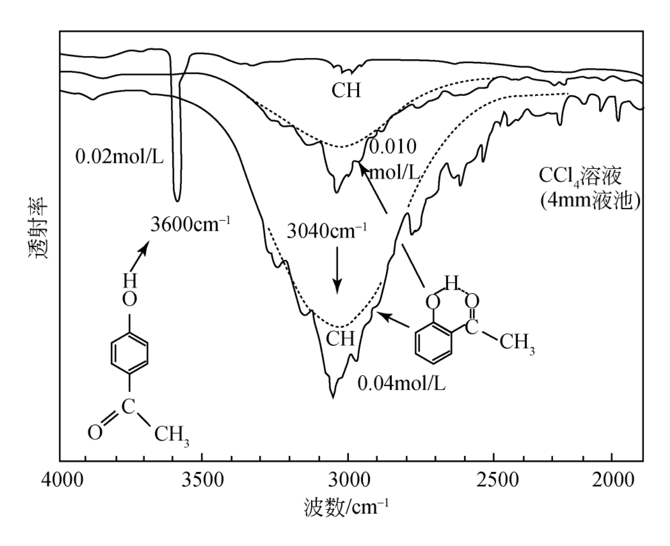


图 3. 34　羟基苯乙酮在 CCl_4 溶液（4mm 液池）中的红外光谱图

3. 3. 4　倍频、组频，振动偶合与费米（Fermi）共振[3,6-9]

在正常情况下，分子大都位于基态（$n=0$）振动，分子吸收电磁波后，由基态跃迁到第一激发态（$n=1$），由这种跃迁所产生的吸收称为基频吸收。除了

基频跃迁外，由基态到第二激发态（$n=2$）之间的跃迁也是可能的，其对应的谱带称为倍频吸收。倍频的波数是基频波数的两倍或稍小一些，它的吸收强度要比基频弱得多。如果光子的能量等于两种基频跃迁能量的和，则有可能同时发生从两种基频到激发态的跃迁，光谱中所产生的谱带频率是两个基频频率之和，这种吸收称为和频。和频的强度比倍频还稍弱一些。若光子能量等于两个基频跃迁能量之差，在吸收过程中一个振动模式由基态到激发态，同时另一个振动模式由激发态回到基态，此时产生差频谱带，其强度比和频的更弱。和频和差频统称为合频或组频。

如果一个分子中两个基团位置很靠近，它们的振动频率几乎相同，一个振子的振动可以通过分子的传递去干扰另一个振子的振动，这就是所说的振动偶合。其结果是在高频和低频各出现一条谱带。例如在乙烷中，C—C 键的伸缩振动频率是 992cm^{-1}，但在丙烷中，由于两个 C—C 键的振动偶合，导致分子骨架（C—C—C）的不对称伸缩振动频率为 1054cm^{-1}，对称伸缩振动频率为 867cm^{-1}。

相距很近的双键，当它们的频率相近时，也发生振动偶合。例如羧酸阴离子（$-C(\cdots O)(\cdots O)^-$）中的两个 C═O 键有一个公共的碳原子，因此它们发生强烈偶合，不对称伸缩振动和对称伸缩振动分别在 1610～1550cm^{-1} 和 1420～1300cm^{-1} 处出现两个吸收带。

此外，当一个伸缩振动和一个弯曲振动频率相近，两个振子又有一个公共的原子时，则弯曲振动和伸缩振动间也发生强偶合。例如仲酰胺中的 C—N—H 部分，C—N 的伸缩振动频率和 N—H 的弯曲振动频率相同。这两个振子偶合，结果在光谱上产生两个吸收带，它们的频率分别为 1550cm^{-1} 和 1270cm^{-1}，即所谓的酰胺Ⅱ、酰胺Ⅲ谱带。

在红外光谱中，另一重要的振动偶合是费米共振。这是倍频或组频振动频率与一基频振动频率接近时，在一定条件下所发生的振动偶合。与上述所讨论的几种偶合现象不同，吸收带不在预料位置，往往分开得更远一些，同时吸收带的强度也发生变化，原来较弱的吸收谱带强度明显增加。例如苯有 30 个简正振动，有三个基频频率为 1485cm^{-1}，1585cm^{-1}，3070cm^{-1}，前两个频率的组频为 3070cm^{-1}，恰与最后一个基频频率相同，于是基频振动与组频振动发生费米共振，在 3099cm^{-1} 和 3045cm^{-1} 处分别出现两个强度近乎相等的吸收带，很多醛类化合物的 C—H 伸缩振动在 2830～2695cm^{-1} 处有吸收，同时 C—H 弯曲振动的倍频也出现在相近的频率区域，两者常常发生费米共振，使这个区域内出现两条很强的谱带，这是醛类化合物的特征谱带，对于鉴定醛类化合物很重要[1,4]。

3.3.5　立体效应

一般红外光谱的立体效应，包括键角效应和共轭的立体阻碍两部分。后者对高聚物红外光谱的作用，可用来研究高分子链的立构规整度。这些将在第 4 章中进行详细的讨论。

3.4　高分子红外光谱的解析技巧

3.4.1　高分子红外光谱的解析

1. 直接查对谱图

光谱的解析中最直接、最可靠的方法是直接查对标准谱图。目前已出版了很多种有关高聚物材料剖析方面的红外光谱书籍和谱图集[6,7]。书中附有大量的高聚物及其添加剂的红外谱图，这些谱图一般是按高聚物的类别划分的。根据有关样品的来源、性能及使用情况，并结合谱图的特征，我们可以初步区分样品的类别，然后再和这一类高聚物的红外谱图一一核对，就能够比较容易地作出判断。

常用的书及谱图集有如下几种：

（1）Hummel 和 Scholl 著的 *Infrared Analysis of Polymers*, *Resins and Additives*, *An Atlas*，该书已出版三册。第一册为聚合物的结构与红外光谱图[6]，第二册为塑料、橡胶、纤维及树脂的红外光谱图和鉴定方法[7]，第三册为助剂的红外光谱图和鉴定方法。

（2）Afremow 和 Isakson 等编的 *Infrared Spectroscopy*, *Its Use in the Coating Industry*，谱图按聚合物类别划分[8]。该书介绍了“否定法”及“肯定法”剖析光谱的技巧，在作为光谱图解析的几十种常见聚合物的图例中，对主要谱带的归属作了标识。

（3）Colthup，Daly 和 Wiberley 编著的 *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*[3]，对分子的基团频率作了详细的介绍。值得一提的是，书中收录的 624 种常见有机化合物光谱图中，对主要谱带的归属作了标识，使用十分方便。

（4）Sadtler 编著的 *The Infrared Spectra Atlas of Monomers and Polymers*，目前已收集了 1 万多张聚合物和单体的红外谱图。

2. 否定法[8]

如果已知某波数区的谱带对于某个基团是特征的，那么当这个波数区没有出现该谱带时，我们就可以判断在样品中不存在这个分子基团。图 3.35 为对应于

否定法应用的若干基团频率的位置①。例如，在 3700 ~ 3100cm^{-1}没有吸收谱带，就可以排除游离的（非氢键结合的）N—H 和 O—H 基团的存在。如果 2500 ~ 2000cm^{-1}没有吸收谱带，就可以排除 C≡N，C≡C 及累积双键的结构存在。

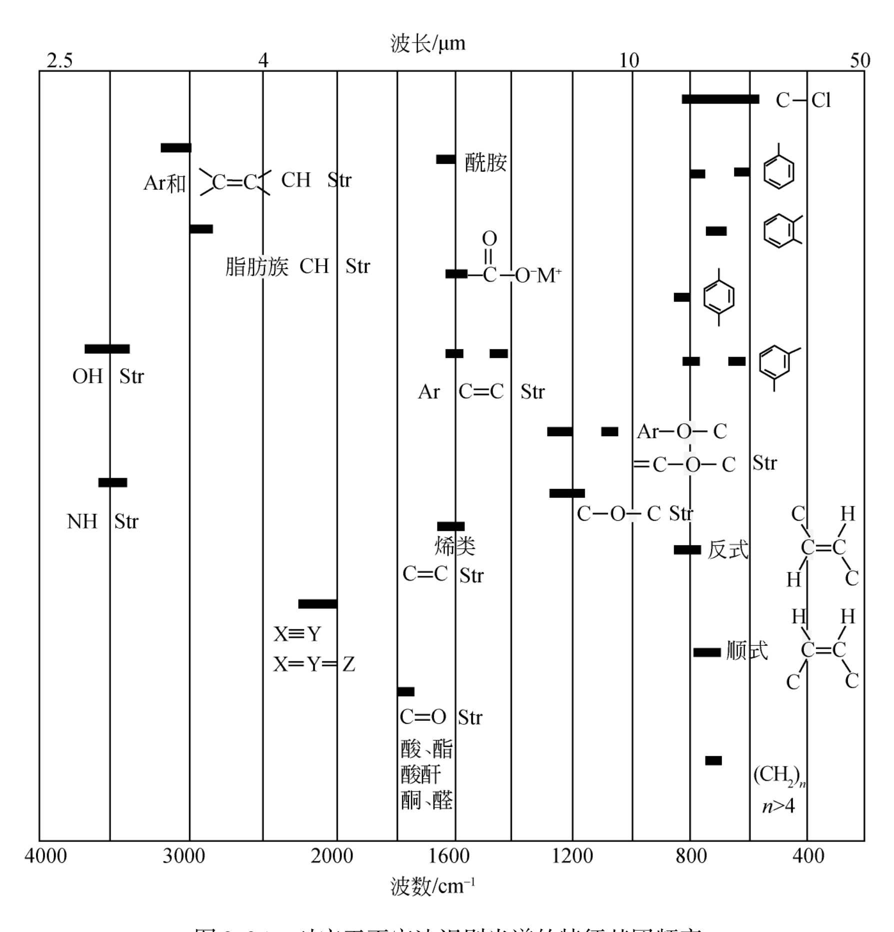


图 3. 35　对应于否定法识别光谱的特征基团频率

图 3. 36 为某未知高聚物的红外光谱。下面我们根据图 3. 35 应用否定法对其进行分析。

在 3700 ~ 3100cm^{-1}的谱带是由于 O—H 和 N—H 基团的伸缩振动产生的，光谱中该区域没有吸收，因此化合物不会是伯胺、仲胺、酰胺和有机酸类。3100 ~ 3000cm^{-1}的谱带与烯类和芳环的 C—H 伸缩振动有关，光谱中此区域也没有吸收，可以排除有不饱和键的化合物。在 3000 ~ 2800cm^{-1}有很强的谱带，否定法

① 为了谱图解析的方便，该图横坐标采用不均匀的刻度模式。本书的很多谱图均如此，特此说明。

不能应用，肯定法解释是由甲基或亚甲基伸缩振动产生的。与羰基的伸缩振动有关的谱带出现在 2400 ~ 2000cm^{-1}处，由于该区域没有吸收，可以排除酸酐、酯、酮、羧酸、酰胺和羧酸盐的存在。烯类的 C═C 伸缩振动应出现在 1670 ~ 1600cm^{-1}，故也可以排除。芳环的伸缩振动出现在 1600 ~ 1450cm^{-1}处，一般有 4 条谱带，由于高聚物在此区域没有吸收，说明其不是芳香族的。甲基和亚甲基的面内弯曲振动出现在 1490 ~ 1350cm^{-1}处，因为光谱中有强的吸收，证实了 CH_2 和 CH_3 的存在。在 1310 ~ 1020cm^{-1}最特征的谱带是对应醚键的吸收，故也可以排除。取代的芳香族化合物在 900 ~ 670cm^{-1}处发生强吸收，这些谱带对取代类型是很特征的。1000 ~ 780cm^{-1}对脂肪族的不饱和键是很特征的，可以用来区分乙烯基、亚乙烯基和反式双键。在 730 ~ 720cm^{-1}的很窄区域，n≥4 的（CH_2）$_n$ 分子会产生吸收。由于双键和芳环结构已排除，该谱带应是长链碳氢化合物的吸收。

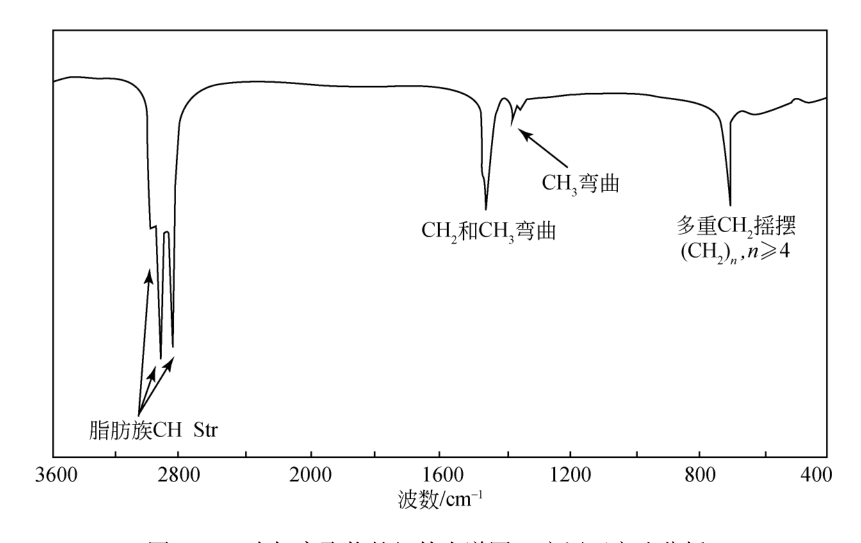


图 3.36　未知高聚物的红外光谱图（应用否定法分析）

根据上述讨论可知，光谱中仅有碳氢基团的吸收，可确定是长链的饱和碳氢化合物。从这类聚合物的标准红外谱图中可查对出试样是聚乙烯或长链正构烷烃。

3. 肯定法[8]

如果一张未知化合物的光谱图不能直接辨认，则必须对它进行详细的分析。此时，一般都从光谱图中主要的吸收谱带开始，因为它对应于化合物中的主要官能团。然后再分析其他较特征的谱带，对于一些弱的谱带往往是容易解释的。

有些谱带是很特征的，比较容易判断。但是在某些区域中，很多基团的吸收

谱带都可能出现，因而难以作出明确的判断。如果单从一个谱带不能得到肯定的结论，那么就需要根据一个基团的各种振动频率，从几个波数区域谱带的组合来判断某基团的存在。有时甚至是借助于核磁共振波谱或紫外光谱等其他光谱技术，才能确证某种官能团或某种结构的存在与否。

下面介绍肯定法解析红外谱图的例子。图 3.37 为某未知聚合物的红外光谱图，我们将根据基团频率表对其进行分析。

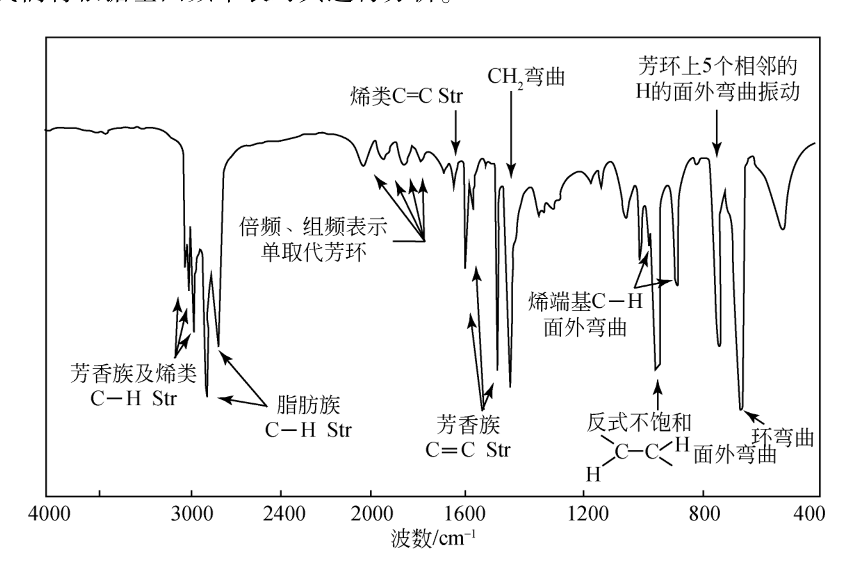


图 3.37 某未知聚合物的红外光谱图（应用肯定法分析）

在 3100 ~ 3000cm^{-1}的谱带是由芳环或烯类的 C—H 伸缩振动产生的。在 3000 ~ 2800cm^{-1}的谱带是饱和烷烃化合物的吸收。2000 ~ 1668cm^{-1}的一系列弱谱带是对应芳环 C—H 面外弯曲振动的倍频和组频的吸收。这些谱带的位置和数目指示化合物中有单取代芳环存在。苯环上的 5 个相邻的质子面外弯曲振动吸收出现在 760cm^{-1}，进一步证实有单取代苯环存在。芳环的结构还可以由 1600cm^{-1}，1580cm^{-1}，1500cm^{-1}和 1450cm^{-1}的谱带所证实。

在 1500 ~ 1400cm^{-1}的谱带与 CH_2 或 CH 变形振动有关。位于 965cm^{-1}的谱带归属于反式不饱和基团的面外弯曲振动，而位于 990cm^{-1}和 910cm^{-1}的谱带是和末端乙烯基有关的，进一步证实不饱和性的存在。位于 1640cm^{-1}处的谱带归属于 C═C 伸缩振动，其强度较弱，说明不饱和双键含量不太高。

按照上述讨论可知，化合物中包含单取代苯环，同时有反式双键和末端双键。由于样品是聚合物，因此只需用少数标准谱图进行核对，就可以证明未知物为苯乙烯-丁二烯共聚物。

4. 肯定法与否定法相结合[8]

在审视一张未知高聚物样品的红外光谱图时，往往同时采用肯定法及否定法，即根据谱带，一方面肯定某些官能团的存在，另一方面又排除某些结构存在的可能。图 3. 38 为某聚合物样品的谱图，作为肯定法及否定法相结合解析光谱的例子。

在图 3. 38 中，根据基团频率的分析，可看出存在着甲基、亚甲基及可能存在的次甲基以及酯基官能团。归属于这些官能团的谱带已分别标识在图 3. 38 中。否定法发现，样品中不存在胺、芳香烃、氰基、醇、酰胺、环及亚胺等结构。

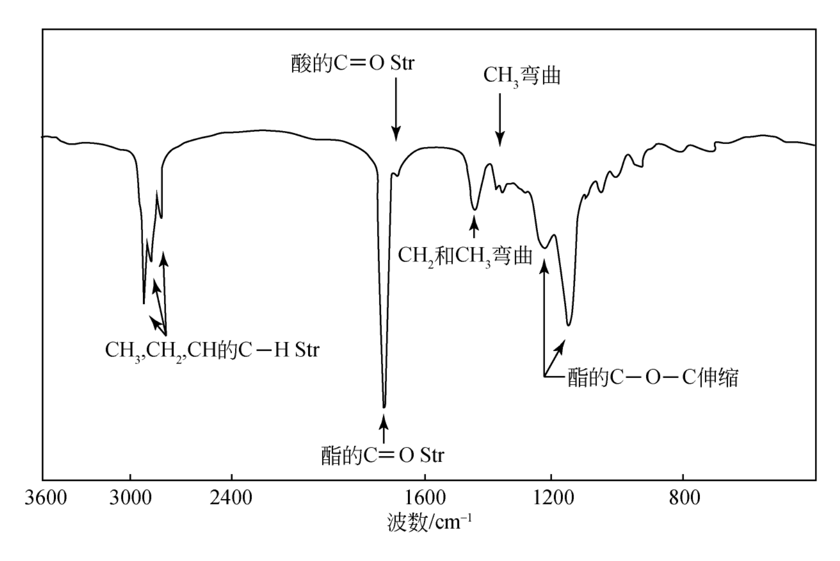


图 3. 38　肯定法及否定法相结合解析未知聚合物的红外光谱图

根据上述肯定法及否定法相结合得到的信息，可以推论样品是一种酯，不含芳烃。查对烷烃酯类聚合物图，证实该材料为聚丙烯酸丁酯。有经验的光谱学家可以根据谱带的相对强度及位置，对比他们记忆的聚合物谱图，直接得出同样的结论。

丙烯酸酯类及甲基丙烯酸酯类聚合物在 1300 ~ 1050cm^{-1} 的谱带，由于聚合物的立体异构现象以及 C—C 伸缩振动与 C—O—C 伸缩振动的强烈偶合，变得很复杂。这种偶合作用产生许多难以辨认的谱带。

3. 4. 2　常见聚合物的红外光谱的特征谱带及谱图解析

高聚物的种类有数百种，要想把所有各类高聚物的红外光谱都记住是不可能的。但是通过实践，往往能够记忆很多种常用聚合物红外光谱的特征谱带[1-5]。

一般来说，吸收最强的谱带往往对应于其主要基团的吸收，因此是较为特征的。例如聚丙烯腈红外光谱中，位于 2245cm^{-1} 附近的谱带吸收最为强烈，它对应

于 C≡N 键的伸缩振动。但是有时一些不很强的谱带也能够很特征地反映高聚物的某种结构，可以作为鉴定这个高聚物存在的特征谱带。例如低压聚乙烯为线型结构，一般含有烯类端基，因此在 990cm^{-1} 和 909cm^{-1} 处有两条弱的，但特征的谱带。

上述的特征谱带都是和其分子中特有的结构相联系的。因此为了熟悉谱图，要了解各种高聚物的具体结构特征以及这些结构和特征谱带的关系，也就是要掌握基团和频率的对应关系。

下面以一些常用高聚物的红外光谱为例，说明它们的特征谱带和结构特点的关系[8-14]。

1. 聚乙烯红外光谱的特征[8]

根据合成时工艺条件的不同，聚乙烯（PE）分为两大类，即低压聚乙烯和高压聚乙烯。低压聚乙烯为线型，一般含有烯类端基，因此在 990cm^{-1} 和 909cm^{-1} 有两条弱的，但特征的谱带，分别归属于 $RCH=CH_2$ 中反式 CH 面外弯曲振动及 CH_2 面外弯曲振动。这两条谱带在小分子烯烃中是很强的，但在聚乙烯中因含量很低，所以其谱带相对也较弱。高压聚乙烯有较多的支链，主要是乙基和丁基侧链，因此在 1379cm^{-1} 处有甲基的对称变形振动谱带，同时在 890cm^{-1} 和 1080cm^{-1} 处也有弱谱带。由于线型聚乙烯结晶度较高，在图中还可看到其分裂较为明显的双峰，如图 3.39 所示。

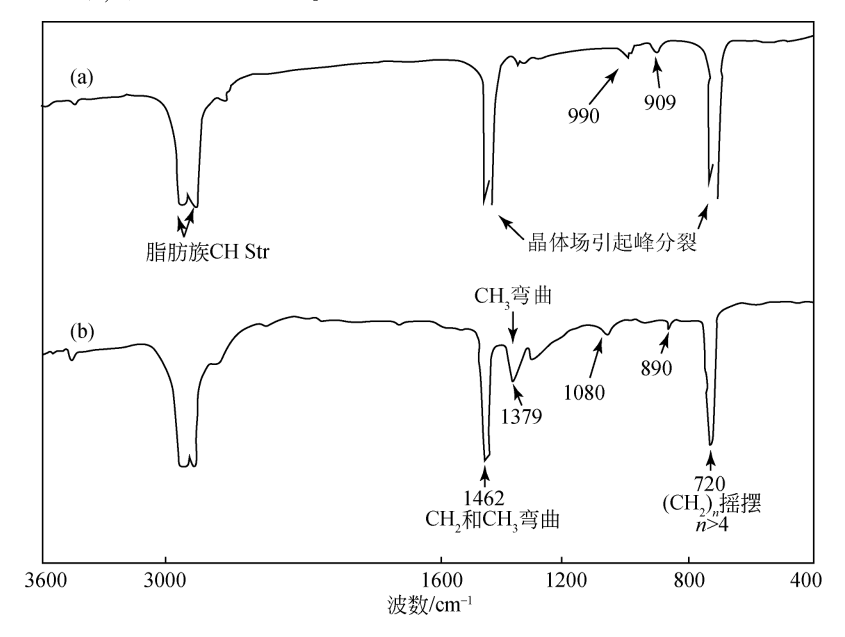


图 3.39 （a）低压（高密度）PE 和（b）高压（低密度）PE 的红外光谱图

2. 聚丙烯红外光谱的特征[8]

聚丙烯（PP）的结构式如下：

$$\left[\overset{H_2}{C} - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{H}{C}} \right]_n$$

图 3.40 是 PP 的红外光谱图。谱图的主要特征是 3000 ~ 2800cm^{-1} 区域多重叠合的 CH_2，CH，CH_3 中的 C—H 伸缩振动，位于 1462cm^{-1}附近的 CH_2 和 CH_3 弯曲振动以及 1380cm^{-1}附近的 CH_3 弯曲振动。

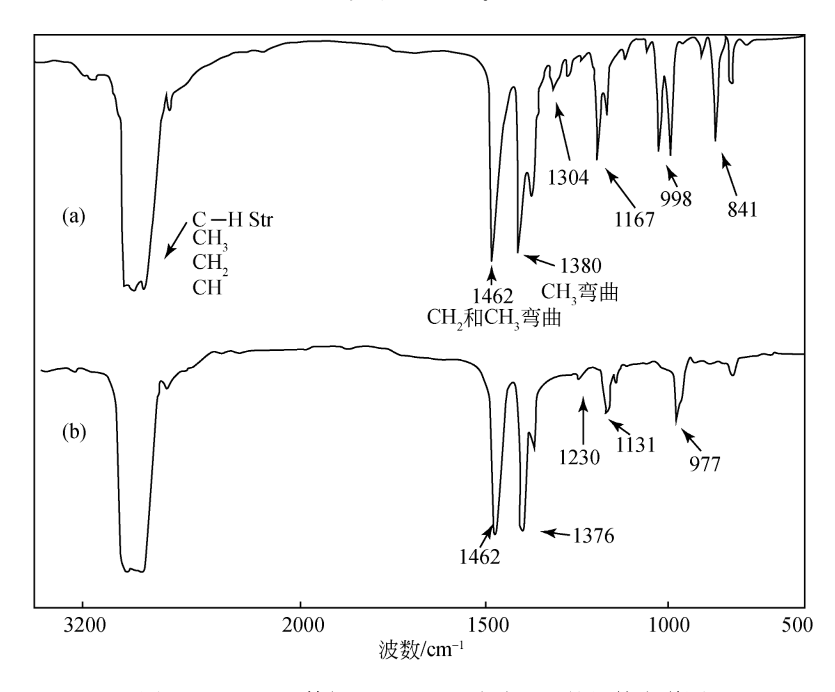


图 3.40　（a）等规 PP 和（b）间规 PP 的红外光谱图

聚丙烯有两种构象：采取 $H3_1$ 螺旋构象的等规 PP 及采取 $H4_1$ 构象的间规 PP。前者属单斜晶系，后者属正交晶系。由于构象及晶胞的不同，两者的红外光谱在指纹区域有较大的差别。间规 PP 含 1230cm^{-1}和 1131cm^{-1}的非晶带。

3. 聚苯乙烯红外光谱的特征[8]

聚苯乙烯（PS）的结构式如下：

图 3.41 是 PS 的红外光谱图。

聚苯乙烯的红外光谱通常可用于对红外分光光度计进行常规的波数校正和性能检验。在 3103 ~ 3000cm^{-1} 的谱带是芳环 C—H 伸缩振动的特征谱带，而在 3000 ~ 2800cm^{-1} 的谱带是 CH_2 或 CH 上的 C—H 面外弯曲振动的倍频和组频吸收。位于 1601cm^{-1} 等处的苯环的骨架伸缩振动，由于一个 H 被取代，原有的苯的对称性被破坏，振动时分子偶极矩变化增大，所以谱带很强。位于 757cm^{-1} 及 699cm^{-1} 处的谱带，归属为苯环的 5 个相邻碳上质子的面外伸缩振动，是典型的单取代苯的特征谱带。

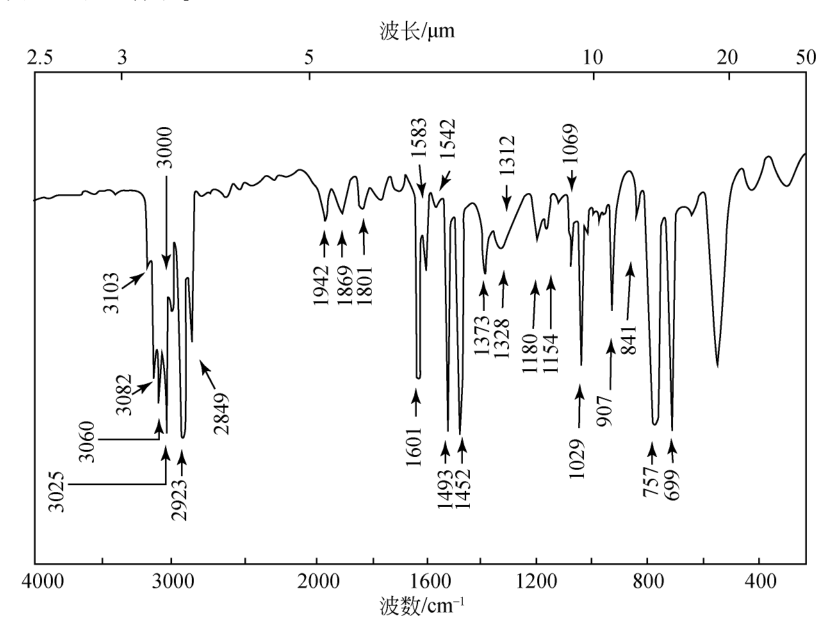


图 3.41　聚苯乙烯薄膜的红外光谱图

（标有波数位置的谱带可供校正仪器波数之用）

4. 聚乙酸乙烯酯红外光谱的特征[8]

聚乙酸乙烯酯的结构式如下：

$$\left[\overset{H_2}{C} - \underset{\displaystyle \underset{}{O - \underset{\displaystyle \underset{}{\overset{\|}{O}}}{C} - CH_3}}{\overset{H}{C}} \right]_n$$

图 3.42 是聚乙酸乙烯酯的红外光谱图，谱图中最强谱带出现在 1740cm^{-1}处，是羰基伸缩振动的吸收谱带。1240cm^{-1}和 1020cm^{-1}的两条谱带是其最特征的吸收谱带，分别归属于—$COOCH_3$ 中的—COO—和—O—CH—的伸缩振动。两者和 1740cm^{-1}谱带结合起来指示酯类的存在。位于 1370cm^{-1}的谱带归属于甲基的变形振动，值得注意的是它的强度要比位于 1470cm^{-1}的亚甲基变形振动谱带强得多，这是由于甲基直接和羰基相连所引起的，因而可以预示乙酸酯的存在。

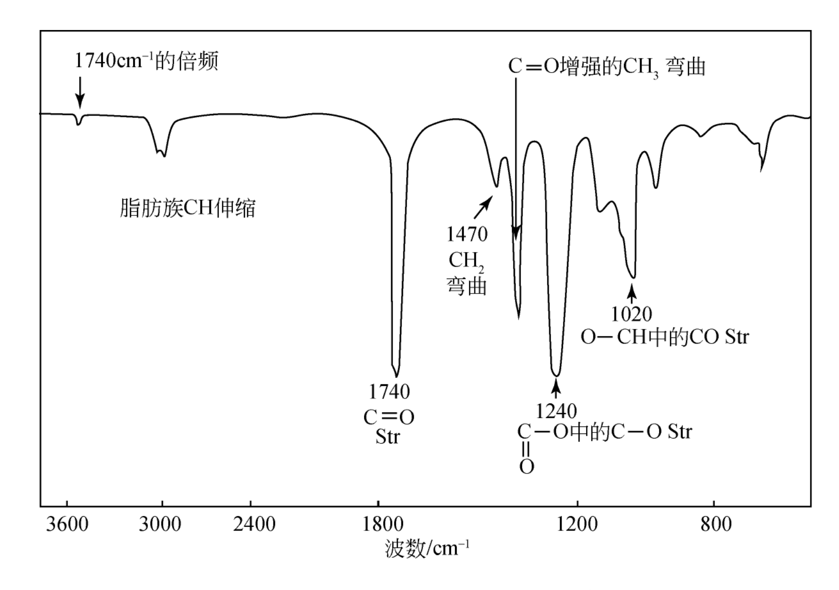


图 3.42　聚乙酸乙烯酯的红外光谱图

5. 聚氯乙烯红外光谱的特征[8]

聚氯乙烯（PVC）的结构式如下：

$$\left[CH_2 - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} \right]_n$$

图 3.43 是 PVC 的红外光谱图，其主要特征是由于碳链上邻接氯原子所产生的。它的最强谱带位于 1250cm^{-1}，在 1340cm^{-1}也有一条较强谱带。它们都归属

于 C—H 弯曲振动，由于氯原子直接连接在同一碳原子上，使其吸收强度大大增加。位于 1430cm^{-1}的强谱带归属于 CH_2 的弯曲振动，和正常的 CH_2 弯曲振动频率（约出现在 1475cm^{-1}）比较，谱带向低频方向位移了约 45cm^{-1}，同时强度显著增加，这也是受氯原子的影响所造成的。

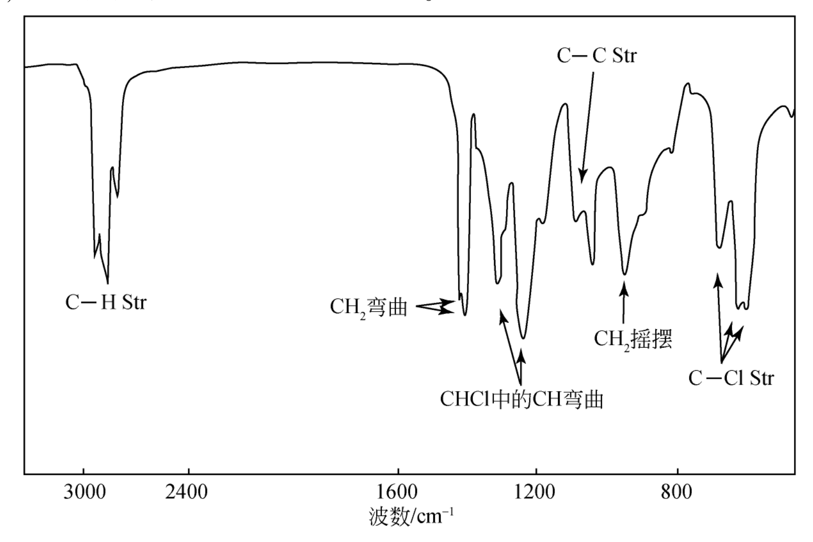


图 3. 43　聚氯乙烯的红外光谱图

在 800～600cm^{-1}有一些较宽、较强的谱带，彼此重叠在一起。它们是 C—Cl 伸缩振动的吸收，谱带的位置与 PVC 分子链的不同构型和构象有关。约在 1100cm^{-1}处的谱带是 C—C 伸缩振动的吸收谱带，约在 960cm^{-1}的谱带是 CH_2 面内摇摆振动的吸收谱带。

6. 聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚乙烯醇红外光谱的特征[9]

其红外光谱如图 3. 44 所示。聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）光谱的特征谱带是位于 1730cm^{-1}的 C═O 伸缩振动以及 1268cm^{-1}，1240cm^{-1}，1190cm^{-1}和 1150cm^{-1}的 C—C—O—C 伸缩振动吸收谱带。聚丙烯腈（PAN）的最特征谱带是位于 2242cm^{-1}的 C≡N 伸缩振动吸收谱带。聚乙烯醇（PVA）的特征谱带是 3500～3000cm^{-1}处氢键 O—H---O 的伸缩振动吸收谱带、1100cm^{-1}附近的 C—C—O振动吸收谱带、3000～2800cm^{-1}处 C—H 伸缩振动吸收谱带和 1440cm^{-1}附近 CH_2 变形振动吸收谱带。

7. 天然橡胶的红外光谱特征[8]

天然橡胶有两种，一种是反式-1,4-聚异戊二烯，另一种是顺式-1,4-聚异戊二烯。其结构式如下所示：

顺式-1, 4-聚异戊二烯
$835cm^{-1}$

反式-1, 4-聚异戊二烯
$840cm^{-1}$

反式橡胶在溶液中易结晶，有 α 晶型和 β 晶型。非晶态的反式聚异戊二烯和顺式聚异戊二烯的红外谱图差别很小。顺式异构体的 $835cm^{-1}$ 处谱带在反式结构的谱图中出现在 $840cm^{-1}$ 处。

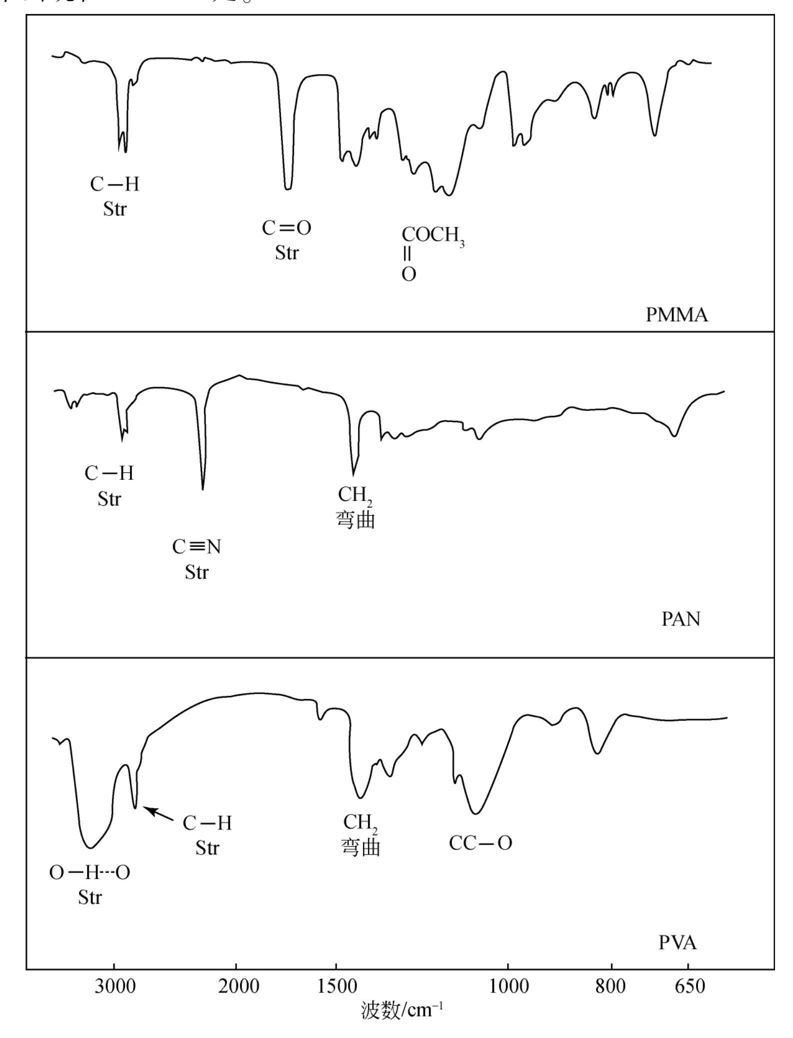


图 3.44　PMMA，PAN 和 PVA 的红外光谱图

橡胶中存在不饱和键，因此在 1650cm^{-1} 附近存在一中等强度的 C ═C 伸缩振动吸收谱带。

图 3.45 为反式-1,4-聚异戊二烯的红外光谱图。

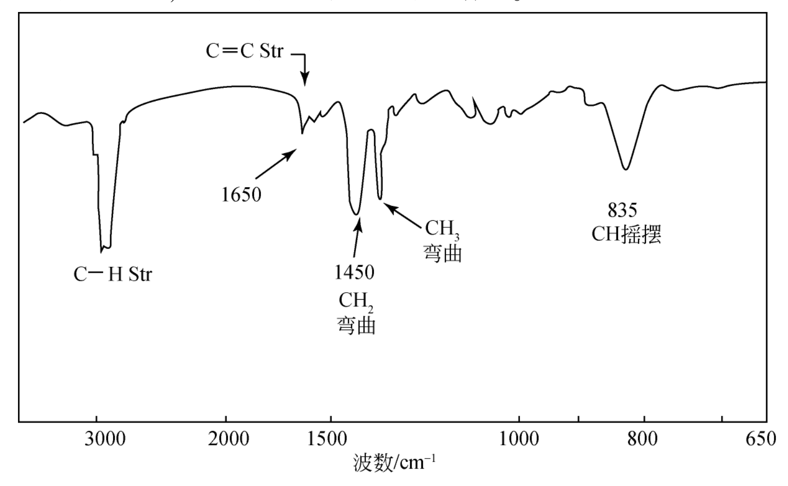


图 3.45　反式-1,4-聚异戊二烯的红外光谱图

8. 聚对苯二甲酸乙二醇酯的红外光谱特征[8]

聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）的结构式如下：

$$\left[O-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-C_6H_4-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_2 \right]_n$$

其红外光谱图如图 3.46 所示。图中 1730cm^{-1} 处很强的羰基谱带指示是酯类，这可由 1265cm^{-1} 及 1100cm^{-1}—COOC—上的 C—O 伸缩振动来进一步证实。3000 ~ 2800cm^{-1} 及 1450 ~ 1350cm^{-1} 的谱带是由 CH_2 振动引起的。3100 ~ 3000cm^{-1} 谱带是由芳环上的 C—H 伸缩振动引起的。730cm^{-1} 处的谱带是由面外弯曲振动吸收引起的[3]。873cm^{-1} 谱带归属于芳环上 2 个相邻的 H 的面外弯曲振动。芳环的振动应当在 1620 ~ 1450cm^{-1} 处有吸收，但在图中呈现较弱的谱带，这可能与分子对称性有关[8]。3540cm^{-1} 处的谱带是未反应 O—H 的伸缩振动引起的。

9. 聚酰胺红外光谱的特征[8]

聚酰胺的结构式如下：

$$\left[\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-(CH_2)_x-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-NH-(CH_2)_x-NH \right]_n$$

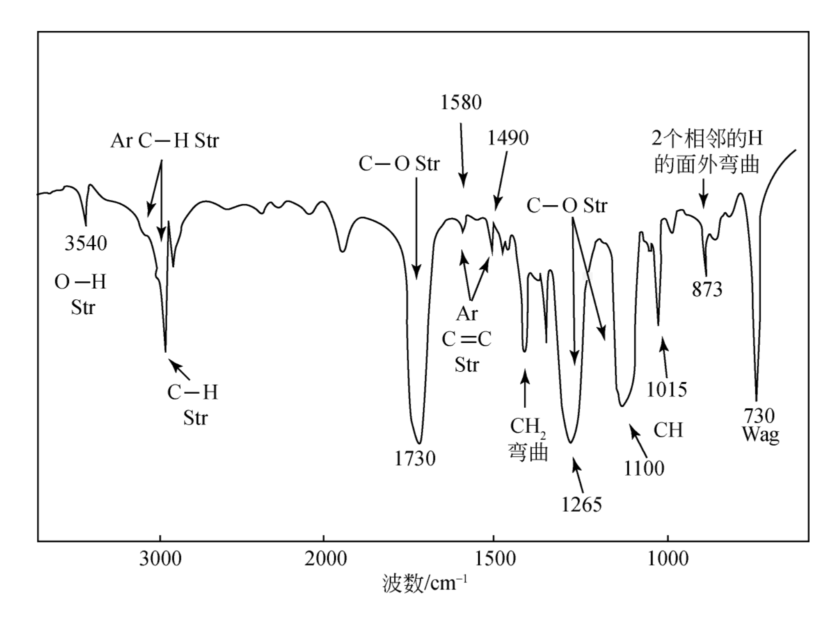


图 3.46　聚对苯二甲酸乙二醇酯的红外光谱图

聚酰胺分子中都含有—C—NH—，其光谱中主要特征谱带均和这个基团有关。图 3.47 为聚酰胺的红外光谱。图中最强的谱带位于 1640cm⁻¹，是由酰胺的

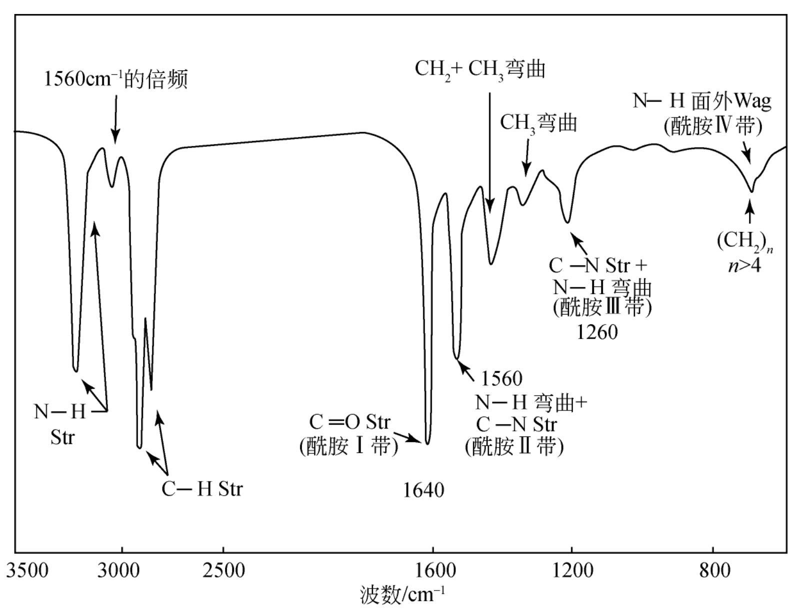


图 3.47　聚酰胺的红外光谱图

羰基的伸缩振动产生的，即所谓的酰胺Ⅰ带。次强谱带是位于 $1560cm^{-1}$ 的酰胺Ⅱ带，是由 N—H 弯曲振动和 C—N 伸缩振动的组合吸收产生的。$3090cm^{-1}$ 谱带是这个谱带的倍频。位于 $1260cm^{-1}$ 的谱带也是由 C—N—H 振动产生的，称为酰胺Ⅲ带。$690cm^{-1}$ 谱带归属于 N—H 面外摇摆振动，称为酰胺Ⅳ带。这些谱带的组合可以很有效地鉴定酰胺类聚合物。

10. 双酚 A 型环氧树脂红外光谱的特征[8]

双酚 A 型环氧树脂的结构式如下：

$$\underbrace{CH_2-CH}_{\text{环氧环, O 桥接}}-CH_2-\left[O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-CH_2-CH(OH)-CH_2\right]_n-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-CH_2-\underbrace{CH-CH_2}_{\text{环氧环, O 桥接}}$$

双酚 A 型环氧树脂的红外光谱如图 3.48 所示。图中的很多谱带是由芳香结构产生的。$830cm^{-1}$ 谱带是由对位取代苯环上两个相邻氢原子的面外弯曲振动吸收产生的；$915cm^{-1}$ 谱带是由链端环氧基的振动吸收产生的。

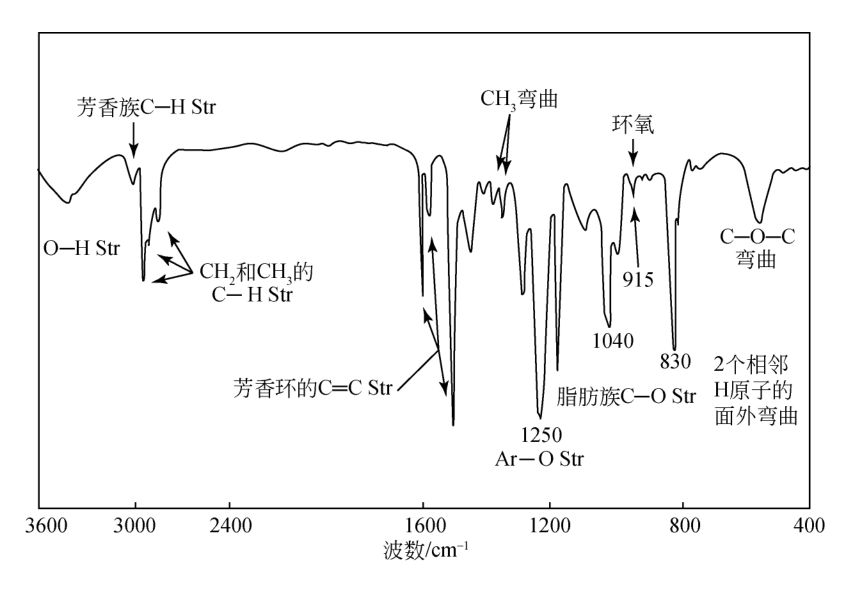


图 3.48　双酚 A 型环氧树脂的红外光谱图

11. 聚甲基硅氧烷红外光谱的特征[8]

聚甲基硅氧烷的结构式如下：

$$\left[\begin{array}{c}CH_3\\|\\Si—O\\|\\CH_3\end{array}\right]_n$$

其红外光谱如图 3.49 所示。图中，Si—O—Si 伸缩振动出现在 1100～1000cm^{-1}。1260cm^{-1}谱带是由 Si—CH_3 中的 CH_3 对称变形振动引起的，其不对称变形振动出现在 1410cm^{-1}处。800cm^{-1}谱带是由 Si—C 伸缩振动和 CH_3 面内摇摆振动引起的，甲基的 C—H 伸缩振动吸收在 3000～2800cm^{-1}。510cm^{-1}和 390cm^{-1}谱带分别是由 Si—O—Si 和 O—Si—CH_3 弯曲振动引起的。

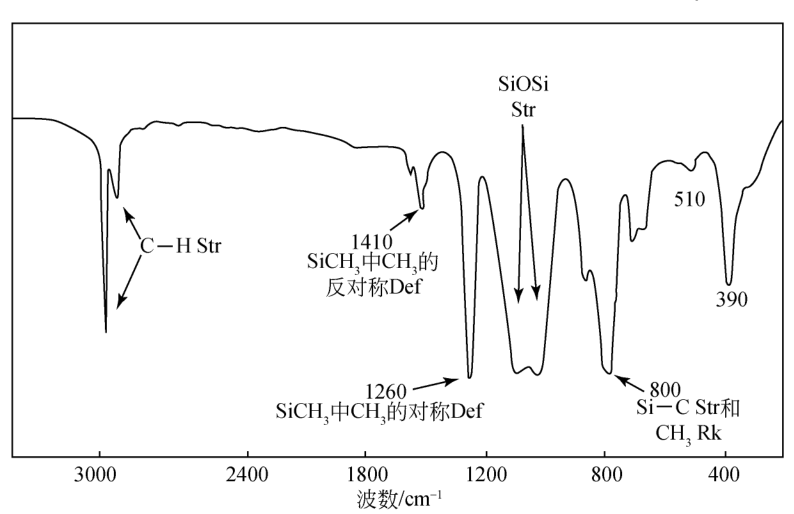


图 3.49　聚甲基硅氧烷的红外光谱图

12. 聚乙二醇和聚丙二醇红外光谱的特征[8]

聚乙二醇和聚丙二醇的结构式分别如下左、右所示：

$$\left[CH_2—CH_2—O\right]_n \qquad \left[CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—O\right]_n$$

图 3.50 给出了相对分子质量为 600 的聚乙二醇和相对分子质量为 1500 的聚丙二醇的红外光谱。图中最强、最特征的谱带出现在 1150～1080cm^{-1}区域，是脂肪族的 C—O—C 伸缩振动吸收。3600～3200cm^{-1}区域的谱带是由成氢键结构

的 O—H---O 伸缩振动产生的。随着样品相对分子质量的增大，端基 C—OH 所占的比例相对降低。这个区间的谱带相对强度会有所下降。聚丙二醇与聚乙二醇光谱的区别在于前者位于 1376cm^{-1}处的吸收强度相对地比后者在这个区域的吸收强度要明显大一些。

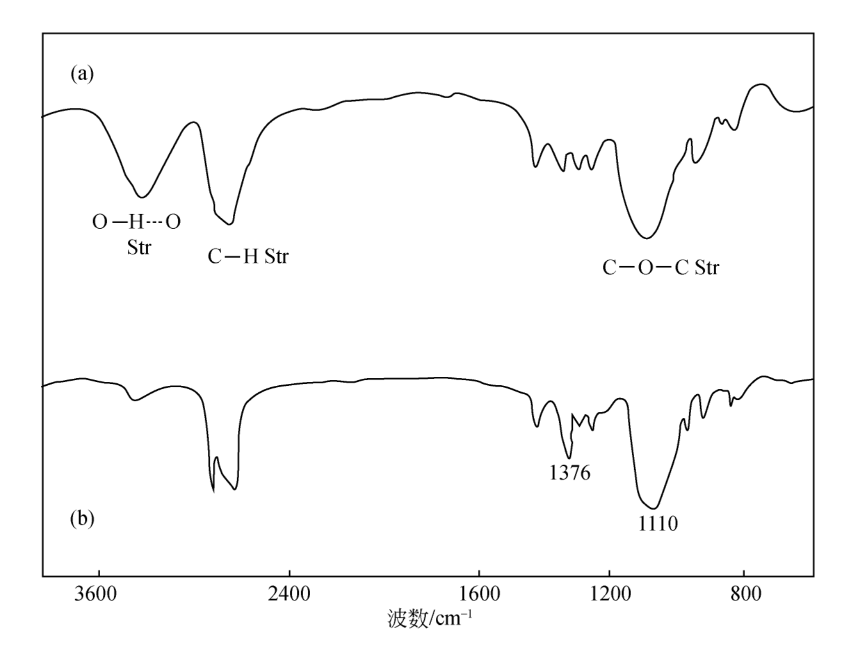


图 3.50　聚乙二醇和聚丙二醇的红外光谱图

（a）聚乙二醇（相对分子质量为 600）；（b）聚丙二醇（相对分子质量为 1500）

13. 脲-甲醛树脂红外光谱的特征[8]

脲-甲醛树脂的结构式如下：

$$\left[NH - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - NH - CH_2 \right]_n$$

其红外光谱如图 3.51 所示。图中 1640cm^{-1}处的谱带是仲酰胺的 C═O 伸缩振动，即酰胺Ⅰ带。1530cm^{-1}附近是 N—H 弯曲振动和 C—N 伸缩振动的混合吸收，即酰胺Ⅱ带。酰胺Ⅲ带位于 1270cm^{-1}，它是由 C—N 伸缩振动和 N—H 弯曲振动引起的。交联生成的 C—O—C 的伸缩振动位于 1040cm^{-1}。$N - \underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C} - N$ 的弯曲振动位于 655cm^{-1}处。

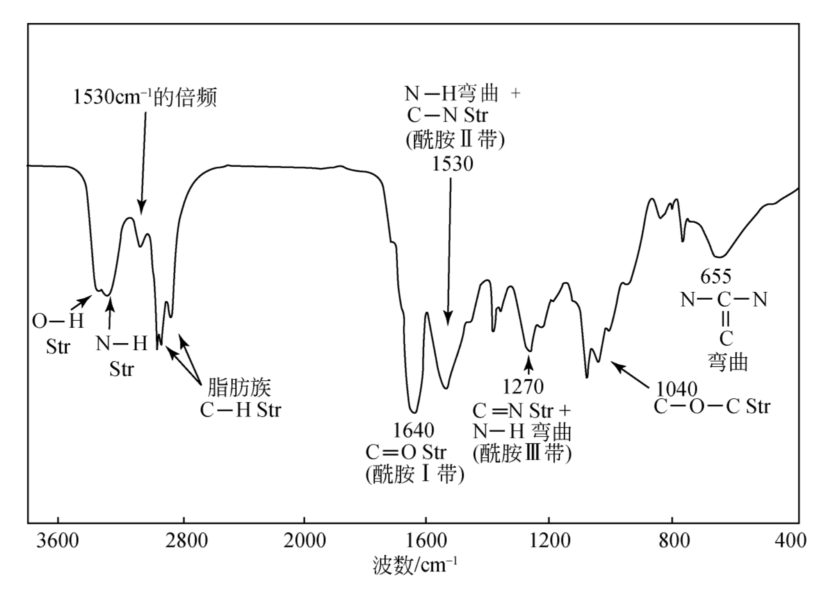


图 3.51　脲-甲醛树脂（部分醚链交联）的红外光谱图

14. 大豆脂肪酸红外光谱的特征[8]

其红外光谱如图 3.52 所示。大豆脂肪酸红外光谱中最强谱带位于 2930cm^{-1}，是脂肪族的 CH_2 反对称伸缩振动的吸收谱带，CH_2 的对称伸缩振动谱带位于 2860cm^{-1}。CH_3 的反对称伸缩振动谱带和对称伸缩振动谱带分别位于 2960cm^{-1}和 2880cm^{-1}。3400～2400cm^{-1}区域很宽的谱带是由强氢键的 O—H---O

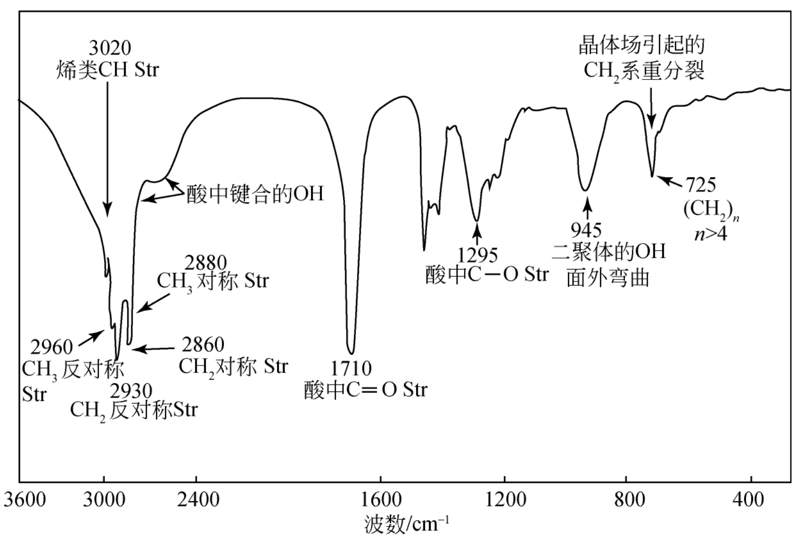


图 3.52　大豆脂肪酸的红外光谱图

伸缩振动吸收引起的。1710cm^{-1}谱带是酸中的羰基伸缩振动吸收引起的。945cm^{-1}谱带是由二聚体的 O—H 面外弯曲振动产生的，这是酸的特征。

15. 天然纤维素、乙基纤维素和醋酸纤维素红外光谱的特征[8]

纤维素的结构通式如下：

式中：R 为 H 时，结构式代表天然纤维素；R 为 C_2H_5—时，结构式代表乙基纤维素；R 为 CH_3CO—时，结构式代表醋酸纤维素。

图 3.53（a）是天然纤维素的红外光谱图。它的最强谱带位于 1050cm^{-1}，而且在主峰两侧有很多弱的肩峰，这些谱带是纤维素分子中醚键和羟基的吸收引起

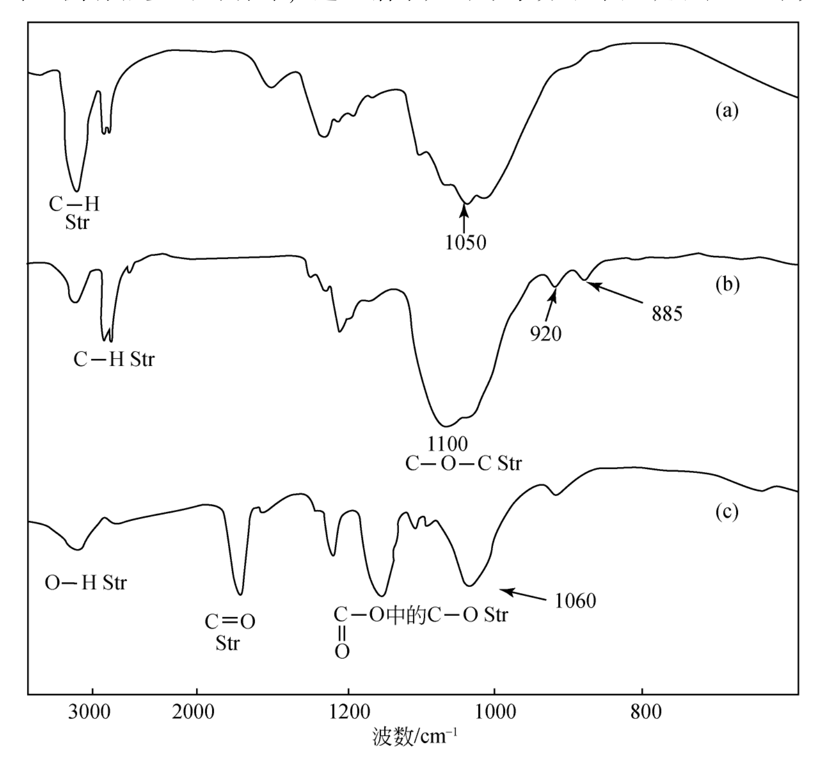


图 3.53　（a）天然纤维素、（b）乙基纤维素和（c）醋酸纤维素的红外光谱图

的。此外，对应于羟基的伸缩振动，在 3400cm^{-1}附近也有很强很宽的吸收谱带。

图 3.53（b）是乙基纤维素的红外光谱图。它的最强谱带位于 1100cm^{-1}，归属于醚键的伸缩振动。3400cm^{-1}处的较弱谱带是残存的羟基吸收产生的。此外，乙基纤维素在 920cm^{-1}和 885cm^{-1}处有两条弱谱带，可以用其和甲基纤维素的光谱区分。后者在这个区域内只有位于 945cm^{-1}处的一条谱带。

乙基纤维素的红外光谱如图 3.53（b）所示，与聚乙二醇［图 3.50（a）］很类似。但聚乙二醇的最强谱带位于 1100cm^{-1}，且峰形很对称，在 1050cm^{-1}处没有吸收。乙基纤维素的红外光谱在 1050cm^{-1}处有强烈的吸收。

用乙酐在硫酸存在下处理纤维素得到纤维素三乙酸酯，可用于制造人造丝及胶片。其红外光谱如图 3.53（c）所示，在 1740cm^{-1}，1240cm^{-1}和 1180cm^{-1}处有较强烈的吸收，这是乙酸酯的特征。

16. 不饱和聚酯红外光谱的特征[8]

图 3.54 为不饱和聚酯的红外光谱图。这一聚酯的原料单体成分如下：

40.8% 的邻苯二甲酸酐	17.9% 的丙二醇
21.1% 的马来酸酐	20.2% 的二甘醇

该不饱和聚酯红外光谱的最强谱带位于 1735cm^{-1}，归属于酯的羰基伸缩振动。位于 1275cm^{-1}处的 C—O 伸缩振动证实了酯基的存在。3100～3000cm^{-1}处的

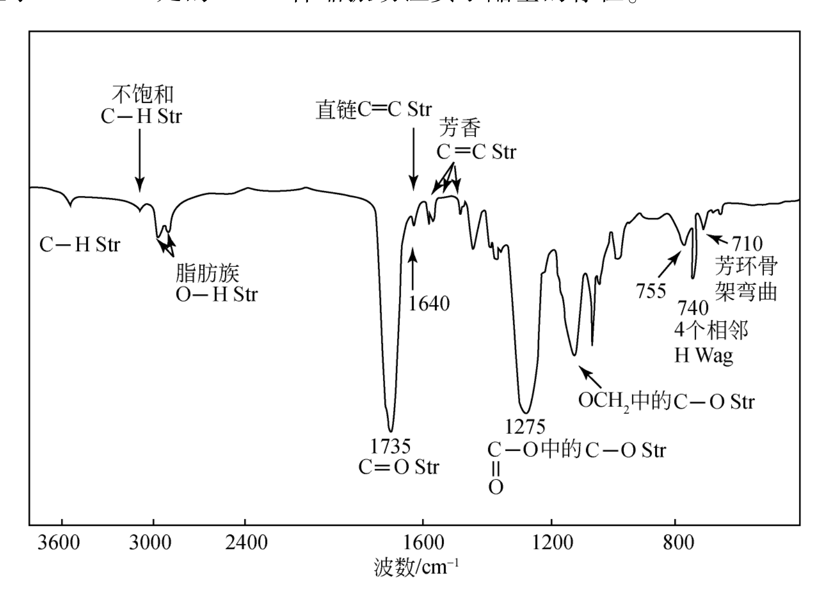


图 3.54　不饱和聚酯的红外光谱图

谱带为不饱和 C—H 伸缩振动吸收谱带。1640cm^{-1}处的谱带为直链 C═C 伸缩振动吸收谱带；而 1600cm^{-1}，1500cm^{-1}和 1490cm^{-1}为芳环的 C═C 伸缩振动吸收引起的。740cm^{-1}为邻二取代苯的 4 个相邻的氢的面外弯曲振动谱带。710cm^{-1}为芳环骨架弯曲振动谱带。这两个谱带加上 750 ~ 790cm^{-1}处的谱带是典型的邻苯二酯的光谱特征。

3.5 聚合物红外光谱的分类表

可以把聚合物红外光谱按照其最强谱带的位置，从 1800cm^{-1}到 600cm^{-1}分为 6 类[1-3]。一般来说，含有相同极性基团的同一类化合物大都在同一光谱区里。有些聚合物在 3500 ~ 2800cm^{-1}有第一吸收，但是这类谱带易受样品状态等外来因素干扰，所以按它们的第二强谱带来分类。具体分区如下所示。

1 区：1800 ~ 1700cm^{-1}，在这一区域中有最强谱带的聚合物含酯、羧酸、酰亚胺等基团。

2 区：1700 ~ 1500cm^{-1}，在这一区域中有最强谱带的聚合物主要是聚酰亚胺、聚脲等。

3 区：1500 ~ 1300cm^{-1}，在这一区域中有最强谱带的聚合物主要是饱和线型脂肪族聚烯烃和一些有极性基团取代的聚烃类。

4 区：1300 ~ 1200cm^{-1}，在这一区域中有最强谱带的聚合物主要是芳香族聚醚类、聚砜类和一些含氯的高聚物。

5 区：1200 ~ 1000cm^{-1}，在这一区域中有最强谱带的聚合物主要是脂肪族的聚醚类，聚醇类和含硅、含氟的高聚物。

6 区：1000 ~ 600cm^{-1}，在这一区域中有最强谱带的聚合物主要含有取代苯、不饱和双键和一些含氯的高聚物。

下面把每个区所包含的聚合物列成表格（见表 3.4 至表 3.9）。第 2 列是最强谱带的位置，第 3 列是这个聚合物所具有的一些特征谱带位置。最特征的谱带下面画“——”，以示特别注意。对于双峰，在下面用“⌊______⌋”连接起来。表中的缩写符号表示基团的各种振动模式[1]：

ν 伸缩振动	τ 扭转振动
δ 变形振动	w 面外摇摆振动
γ 面外弯曲振动	r 面内摇摆振动
β 面内弯曲振动	s 对称振动
t 扭绞振动	as 不对称振动

表 3.4　1 区（1800 ~ 1700cm^{-1}）的聚合物

聚合物	谱带位置（cm^{-1}）及基团振动模式			
	最强谱带	特征谱带		
聚乙酸乙烯酯	1740 $\nu(C=O)$	1240　1020 $\nu(C—O)$	1375 $\delta(CH_3)$	
聚丙烯酸甲酯	1730 $\nu(C=O)$	1170　1200　1260 $\nu(C—O)$	2960 $\nu_{as}(CH_3)$	
聚丙烯酸丁酯	1730 $\nu(C=O)$	1165　1245 $\nu(C—O)$	940　960 丁酯特征	
聚甲基丙烯酸甲酯	1730 $\nu(C=O)$	1150　1190 $\nu(C—O)$	1240　1268 一对双峰	
聚甲基丙烯酸乙酯	1725 $\nu(C=O)$	1150　1180 $\nu(C—O)$	1240　1268 一对双峰	1022 乙酯特征
聚甲基丙烯酸丁酯	1730 $\nu(C=O)$	1150　1180 $\nu(C—O)$	1240　1268 一对双峰	950　970 丁酯特征
聚邻苯二甲酸酯	1735 $\nu(C=O)$	1280　1125 $\nu(C—O)$	1070	745　705 $\gamma(CH)$
聚对苯二甲酸酯	1730 $\nu(C=O)$	1265　1100 $\nu(C—O)$	1015 $\delta(CH)$	730 $\gamma(CH)$
聚间苯二甲酸酯	1730 $\nu(C=O)$	1230　1300 $\nu(C—O)$	730 $\gamma(CH)$	
以己二酸为基的醇酸树脂	1735 $\nu(C=O)$	1165　1140 $\nu(C—O)$	1250　1080 许多小峰	
以六氯桥亚甲基邻苯二甲酸为基的醇酸树脂	1740 $\nu(C=O)$	1605　1335　1190　1110 $\nu(C—O)$		
植物油	1740 $\nu(C=O)$	1165 $\nu(C—O)$	1235　1100 主峰两侧肩带	998 ~ 965 $\gamma(=CH)$
松香酯	1730 $\nu(C=O)$	1240　1175 $\nu(C—O)$	1130　1110	
聚酯型聚氨酯	1735 $\nu(C=O)$	1540 $\delta(NH) + \nu(C-N)$	其他特征同聚酯	
聚酰亚胺	1725 $\nu(C=O)$	1780 $\nu(C=O)$		
聚丙烯酸	1700 $\nu(C=O)$	1170　1250 $\nu(C—O)$		
聚酮	1710 $\nu(C=O)$	1450 $\delta(CH_2)$		
聚马来酸酐	1785 $\nu(C=O)$	1850 $\nu(C=O)$	1240　950 $\nu(C—O)$	

表 3.5　2 区（1700 ~ 1500cm^{-1}）的聚合物

聚合物	谱带位置（cm^{-1}）及基团振动模式			
	最强谱带	特征谱带		
聚酰胺	1640 ν(C═O)	1550 ν(C—H) + δ(NH)	3090 倍频	3300　　700 ν(NH)　γ(NH)
聚丙烯酰胺	1650　1600 ν(C═O)　$\delta(NH_2)$	3300 $\nu(NH_2)$	3175	1020
聚乙烯吡咯烷酮	1665 ν(C═O)	1280	1410	
脲 - 甲醛树脂	1640 ν(C═O)	1540　1250 ν(C - H) + δ(NH)		
聚脲-6	1625　1565 ν(C═O)　δ(NH)	1250 ν(C - H) + δ(NH)		
硫脲 - 甲醛树脂	1640 ν(C═O)	3230　1350	1290　1010	
三聚氰胺 - 甲醛树脂	1555　1510 环的振动 1640	1370　815 环	1530 ν(C═O) + δ(NH)	3300 ν(NH)
聚丙烯酸的钠盐	1575 $\nu_{as}\left(\mathrm{C}\begin{smallmatrix}\mathrm{O}\\-\\\mathrm{O}\end{smallmatrix}\right)$	1410 $\nu_{s}\left(\mathrm{C}\begin{smallmatrix}\mathrm{O}\\-\\\mathrm{O}\end{smallmatrix}\right)$		
松香酸的钠盐	1543 $\nu_{as}\left(\mathrm{C}\begin{smallmatrix}\mathrm{O}\\-\\\mathrm{O}\end{smallmatrix}\right)$	1400 $\nu_{s}\left(\mathrm{C}\begin{smallmatrix}\mathrm{O}\\-\\\mathrm{O}\end{smallmatrix}\right)$	1670 ν(C═C)	

表 3.6　3 区（1500 ~ 1300cm^{-1}）的聚合物

聚合物	谱带位置（cm^{-1}）及基团振动模式	
	最强谱带	特征谱带
聚乙烯	1470 $\delta(CH_2)$	731　720 $r(CH_2)$
全同聚丙烯	1376 $\delta_s(CH_3)$	1166　998　973　841 与结晶有关
聚异丁烯	1385　1365 $\delta_s(CH_3)$	1233 ν(C C)
全同聚(1 - 丁烯)（变体 Ⅰ）	1465 $\delta(CH_2)$	921　847　797　758 $\gamma(CH_2)$
萜烯树脂	1465 $\delta(CH_2)$	1385　1365　　3400　1700 $\delta_s(CH_3)$

续表

聚合物	谱带位置(cm^{-1})及基团振动模式	
	最强谱带	特征谱带
天然橡胶	1450 δ(CH_2)	835 γ(CH)
氯磺化聚乙烯	1475 δ(CH_2)	1250 1160 1316(肩峰) δ(CH) ν(S═O)
氯丁橡胶	1440 δ(CH_2)	1670 1110 820 ν(C═C) ν(C C) γ(CH)
石油烷烃树脂	1475 δ(CH_2)	750 700 1700 强度变化大,有时成最强峰 ν(C═O)
聚丙烯腈	1440 δ(CH_2)	2242 ν(C≡N)

表 3.7 4 区(1300~1200cm^{-1})的聚合物

聚合物	谱带位置(cm^{-1})及基团振动模式	
	最强谱带	特征谱带
双酚 A 型 环氧树脂	1250 ν(C—O)	2980 1300 1188 915 830 $ν_{as}$(CH_3) γ(CH)
酚醛树脂	1240 ν(C—O)	3300 815 γ(CH)
叔丁基酚醛树脂	1212 ν(C—O)	1065 878 820 ν(C—O)
双酚 A 型聚碳酸酯	1240 ν(C—O)	1780 1190 1165 830 ν(C═O) γ(CH)
二乙二醇双烯 丙基聚碳酸酯	1250 ν(C—O)	1780 790 ν(C═O)
双酚 A 型聚砜	1250 ν(C—O)	1310 1160 1110 830 ν(S═O)
聚氯乙烯	1250 δ(CH)	1420 1330 700~600 δ(CH_2) δ(CH)+t(CH_2) ν(CCl)
聚苯醚	1240 ν(C—O)	1600,1500,1160,1020,873,752,692 γ(CH)
硝化纤维素	1285 ν(N—O)	1660 845 1075 硝酸酯特征
三醋酸纤维素	1240 ν(C—O)	1740 1380 1050 醋酸酯特征

表 3.8 5 区（1200 ~ 1000cm^{-1}）的聚合物

聚合物	谱带位置（cm^{-1}）及基团振动模式	
	最强谱带	特征谱带
聚氧乙烯	1100 ν(C—O)	945
聚乙烯醇缩甲醛	1020 ν(C—O)	1060 1130 1175 1240 缩甲醛特征
聚乙烯醇缩乙醛	1140 ν(C—O)	1340 940 缩乙醛特征
聚乙烯醇缩丁醛	1140 ν(C—O)	1000
纤维素	1050 ν(C—O)	1158 1109 1025 1000 970 在主峰两侧一系列肩带
纤维素醚类	1100 ν(C—O)	1050 3400 残存 OH 吸收
单醋酸纤维素	1050 ν(C—O)	1740 1240 1380 醋酸酯的特征
聚醚型聚氨酯	1100 ν(C—O)	1540 δ(NH) + ν(C—N)　1690 1730 ν(C═O)
乙烯-SO_2 共聚（聚砜）	1110 ν(S═O)	1300 ν(S═O)　785
LP 型聚硫橡胶	1070 ν(C—O)	1195 1152 1112 1030 ν(—O—C—O—)
A 型聚硫橡胶	1190	1410 1250 1105 均为邻接 S 的 CH_2 吸收
聚甲基硅氧烷	|1100 1020| ν(Si—O)	1260 $δ_s(CH_3)$　800 ν(Si—O)
聚甲基苯基硅氧烷	|1100 1020| ν(Si—O)	3066 3030 ν(CH)　1430 1260
聚偏氯乙烯	|1070 1045| ν(C—O) ν(C—C) + 2 × ν(CCl)	1405 δ(CH_2)

续表

聚合物	谱带位置(cm^{-1})及基团振动模式	
	最强谱带	特征谱带
聚四氟乙烯	1250－1100 ν(CF)	637　624　554
聚三氟氯乙烯	1198　1125 ν(CF)	970　1280 ν(CCl)
聚偏氟乙烯	1175 ν(CF)	1395　1070　875

表 3.9　6 区（1000～600cm^{-1}）的聚合物

聚合物	谱带位置(cm^{-1})及基团振动模式	
	最强谱带	特征谱带
聚苯乙烯	760　700 单取代苯	3100　3080　3060　3022　3000
聚对甲基苯乙烯	815 γ(CH)	720
1,2-聚丁二烯	911 γ(═CH)	990　1642　700 γ(═CH)　ν(C═C)
反-1,4-聚丁二烯	967 γ(═CH)	1667 ν(C═C)
顺-1,4-聚丁二烯	738 γ(═CH)	1646 ν(C═C)
聚甲醛	935　900 ν(C—O—C) ＋r(CH_2)	1091　1238
聚硫甲醛	732 ν(C—S)	709　1175　1370
(高)氯化聚乙烯	670 ν(CCl)	760　790　1266 ν(CCl)　δ(CH)
氯化橡胶	790 ν(CCl)	760　736　1280　1250 ν(CCl)　δ(CH)

3.6　低频振动和远红外光谱

远红外光谱的范围应该说是从 200～10cm^{-1}，但是与中红外区没有严格的分界线。根据仪器特征或振动模式，多数认为远红外光谱的范围是从 400cm^{-1}开始。在 Adams[15] 及 Bentley 等[16] 的著作中，有关远红外光谱的章节介绍了 600cm^{-1}以下的波数的谱图。

在低频振动区域可见到的谱带振动类型如下：

（1）重原子的伸缩振动。

（2）重原子的角度变形，即弯曲振动及聚合物骨架弯曲，如 C—C—C，C—O—C，C—N—C，C—S—C 等以及一维像手风琴那样的可折叠振动，在拉曼光谱中有明显的信号。

（3）扭转振动，主要指带有轻微受阻旋转的基团的扭转振动，如 C—C，C—N，C—O 等，在此类振动中，键角和键长均无变化。

（4）氢键振动，由于氢键的键力常数较小，因此其振动在低频区产生吸收。

（5）晶格振动，指在一个晶格单元中相邻链的分子间的振动。

（6）缺陷引起的振动，辐射与晶格缺陷生成的偶极之间的相互作用，产生低频吸收。

下面将详细介绍低频区域的某些特征吸收。

（1）600cm^{-1}以下的伸缩、弯曲及扭绞振动。在中红外区，人们常常凭经验来辨认红外或拉曼谱带，在不太多的场合下，用简正坐标分析法进行理论计算。但在远红外区则相反，谱带的标识主要依赖于简正坐标分析的理论计算，只有少数结果靠经验判断。

低频区的振动光谱对研究振动行为以及聚合物结构有重要意义，因为在这一区域的振动反映了聚合物链分子间的作用。一些常见的振动模式及其波数列于表 3.10 之中，对于分子间的振动，研究得最多的是络合物，络合物分子由于电荷转移或氢键缔合将在这个区域出现一条新的谱带。又因为结晶的晶格振动频率正好落在远红外区，因而远红外光谱法对于晶格动力学的研究也极为有用。

表 3.10　常见的远红外振动频率范围

波数/cm^{-1}	振动类型
730～630	C═O 面内变形
590～530	C═O 面外变形
600～520	C—C—C 变形

续表

波数/cm^{-1}	振动类型
520	CH_2—CO—变形
450 ~ 430	O—CH_2—CH_2 变形
370 ~ 295	CH_2—CO—O—CH_2 变形
235 ~ 145	CO—O 扭转
150 ~ 70	C—C 扭转
540 ~ 490	环呼吸振动与 C—X 伸缩振动的偶合 *
240 ~ 140	环变形
500 ~ 440	苯环上 C—X 的面外变形 *
250 ~ 200	CF_2 面内摇摆
320 ~ 280	CCl_2 面内摇摆
300 ~ 270	CF_2 面外摇摆
370 ~ 340	CCl_2 面外摇摆

* X 代表 NO_2，OH，NH_2，F，CD_2，CN，CHO。

（2）纵向声学模式振动。具有亚甲基长链的聚合物在 150 ~ 20cm^{-1} 呈现一系列拉曼谱带，其频率与链长成反比，这些峰被称为纵向声学模式振动（longitudinal acoustical mode，简称为 LAM 振动）。其振动模式如手风琴操作发声时的形状一样。频率与链长之间的关系式近似于经典的谐振子公式：

$$\nu = \frac{m}{2L}\sqrt{\frac{E}{\rho}} \tag{3.3}$$

式中：m 为振动级数；E 为杨氏模量；ρ 为密度；L 为伸展后的亚甲基链的长度。根据此公式，即可从拉曼散射频率计算出杨氏模量，并可与其他谱学方法测得的数据加以比较。由于聚乙烯晶体层与层之间的作用力很小，因而可以从一系列正烷烃的拉曼光谱的频率计算出聚乙烯的弹性模量的极值[17]。

PE 的拉曼光谱在 1500 ~ 1000cm^{-1} 至少有 7 条谱带［如图 3.55（b）所示］[18]，在熔融状态 PE 样品呈 36 条扩散状态谱带。淬火至 120K，谱带形状类似于熔融状态。加热至 190K，光谱带呈结晶态谱。在低频区，本来淬火样品不呈现层状结构的声学模式，但加热过后逐步呈现这种模式，如图 3.55（a）所示。根据拉曼位移，层厚计算约为 15nm[19]，不过厚度随加热过程而改变。

（3）氢键对中红外光谱谱带的影响已在 3.4.3 节作了介绍，氢键的某些振动吸收频率在远红外区，如表 3.11 所示。

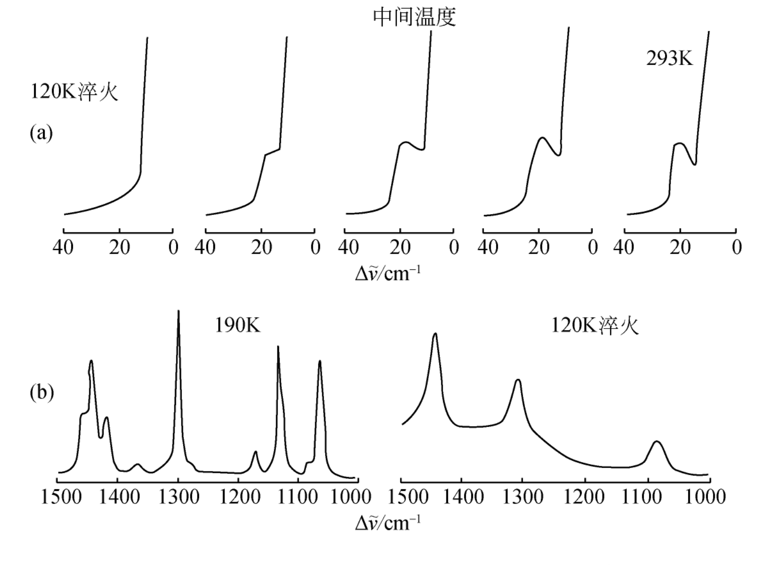


图 3.55　淬火 PE 从 120K 到 293K 的拉曼光谱图

表 3.11　氢键的振动模式及谱带频率

振动模式	名称	波数范围/cm^{-1}
$R_1—\overleftarrow{X}—\overrightarrow{H}---Y—R_2$	ν(XH)伸缩振动	3600～2500
$R_1—X—\underset{\downarrow}{\overset{\uparrow}{H}}---Y—R_2$	δ(XH)面内变形振动	1650～1000
$R_1—\overset{-}{X}—\overset{+}{H}---\overset{-}{Y}—R_2$	γ_w(XH)面外变形振动	900～300
$R_1—\overleftarrow{X}—\overleftarrow{H}---\overrightarrow{Y}—R_2$	ν(XH---Y)氢键伸缩振动	250～30
$R_1—X—H---\underset{\downarrow}{\overset{\uparrow}{Y}}—R_2$	δ(XH---Y)氢键变形振动	＜100

中红外区的氢键振动谱带通常比较孤立，很少与其他谱带叠合。但远红外区氢键谱带较为复杂，常与其他谱带重叠。

（4）晶格振动。聚合物样品的晶格振动包括链与链之间的相对运动。研究得最多的是长链亚甲基序列，例如聚乙烯在 73cm^{-1}及 108cm^{-1}呈现两条谱带。73cm^{-1}谱带在室温下即可出现，而且任何含像—CH_2—官能团那样的聚合物或单体的晶胞均有此谱带。108cm^{-1}谱带较弱，仅在低温下出现，且温度越低，越向长波方向移动，室温下出现于 94cm^{-1}处，该谱带被称为结晶带。730cm^{-1}谱带属于 B_{1u}晶格振动模式，其跃迁矩沿晶体的 a 轴方向。108cm^{-1}谱带属于 B_{2u}晶格振

动模式，跃迁矩平行于晶体的 *b* 轴。

(5) 缺陷引起的吸收。聚合物晶格出现缺陷时，对称性下降，在远红外区呈现较高的背景吸收，所有无定形的极性化合物在远红外区呈现更高的背景吸收。由于缺陷出现的不规则性，因而不能用经典的简正坐标分析来研究。

3.7　近红外光谱

近红外区通常指 0.7μm（$14285cm^{-1}$）至 2.5μm（$4000cm^{-1}$）区域。在此区域内光谱多数与组频或倍频有关，事实上只有 C—H，O—H，N—H 等含氢原子的振动的组频或倍频才有适当的吸收强度。由于多数振动在此区域吸收度较小，因而测量光谱时样品的量要增加。

近红外光谱可作为中红外光谱的替补办法，因为在近红外区的谱带相互分散得较远，很少有叠合现象。近红外光谱可用来研究高分子共聚物的组成，例如图 3.56 是丙烯腈与苯乙烯共聚所形成的化合物的光谱。1.675μm（$5970cm^{-1}$）谱带是苯环上 C—H 伸缩振动的倍频；1.910μm（$5235cm^{-1}$）谱带为 C≡N 伸缩振动及 CH_2 反对称伸缩振动的组频；1.675μm 谱带与 1.910μm 谱带吸收强度之比与共聚物中丙烯腈含量呈线性关系[20]。类似的办法也可用来研究丁二烯-苯乙烯共聚物的组成。观察 2.18μm（$4580cm^{-1}$）及 2.35μm（$4250cm^{-1}$）谱带的强度，

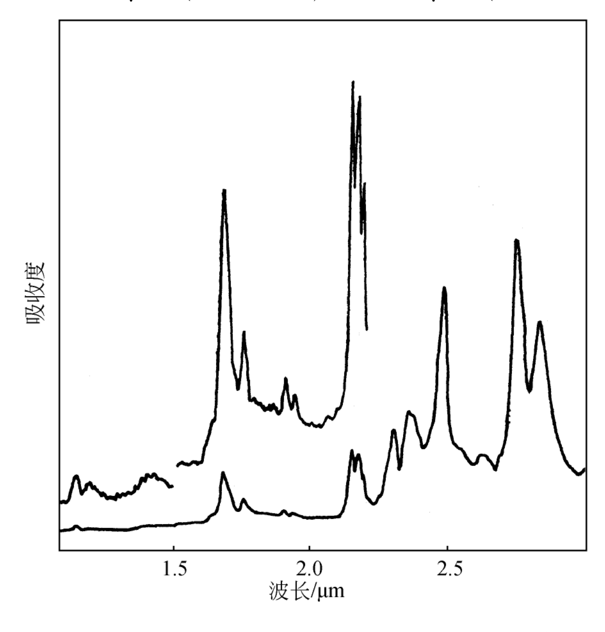


图 3.56　丙烯腈-苯乙烯共聚物薄膜的近红外光谱图

它们分别对应于芳香族及脂肪族 C—H 振动的有关组频。

近红外光谱可用来研究氧化丙烯-氧化乙烯的共聚物，主要观察 CH_3 伸缩振动的第二倍频谱带（1.176μm，即 8503cm^{-1}）及 CH_2 伸缩振动的第二倍频谱带（1.209μm，即 8271cm^{-1}）的吸收强度[21]。

Durbetaki 等利用端基—CH═CH_2 位于 1.636μm（6112cm^{-1}）处的谱带，得到摩尔吸收度与自由基引发的聚丁二烯的平均相对分子质量的线性关系[22]。

近红外光谱可用来研究液态或固态环氧树脂固化前后的官能团含量。环氧值由谱带 2.205μm（4535cm^{-1}）测量，它是环氧官能团 C—H 伸缩振动基频（3050cm^{-1}）和 CH_2 伸缩振动基频（1460cm^{-1}）的组频。在测定羟基含量时，遇到一些困难，因为存在着分子内及分子间两种氢键。分子内氢键谱带的第一倍频位于 1.43μm（6369cm^{-1}）处，分子间氢键倍频位于 1.53μm（6369cm^{-1}）处，在加热或固化过程中，两者可发生转化。但是通过“等吸光点”的测量，可以准确地测定羟基值[23,24]。

在用近红外光谱研究聚醚或聚酯中羟基含量时，羟基值可通过测定 2.05μm（4880cm^{-1}）谱带的强度来计算。它是 OH 伸缩振动及 OH 弯曲振动的组频，将已知羟基含量的样品与经过酸化处理的、无羟基的样品相混合，测定其近红外光谱，便可得到工作曲线。这一系列混合物的近红外光谱如图 3.57 所示，由图可见，羟基的组频谱带的吸光强度，随羟基含量的提高而呈现明显的增大[25]。

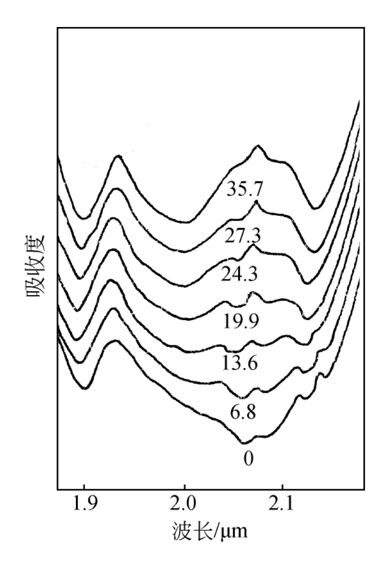


图 3.57　聚氧化丙烯与含不同羟基数目的样品相混合的近红外光谱图

羟基值标注在相应的光谱下方

聚合物中水含量的测定是研究人员很感兴趣的课题[26]。水在近红外区的特征谱带是 OH 伸缩振动与 OH 弯曲振动的组频。位于 1.94μm（5150cm^{-1}）水的近红外谱的另一应用是球状蛋白的研究。和蛋白质相结合的水分子与本体水有不同的吸收频率，因而可以跟踪蛋白质脱水的过程[26]。

近红外光谱的定量分析可用于研究高压聚乙烯聚合反应动力学[27]，计算动力学参数。聚乙烯特征谱带位于 1.21μm（8258cm^{-1}），乙烯单体的特征谱带在 1.114μm（8977cm^{-1}）和 1.143μm（8749cm^{-1}），如图 3.58 所示。

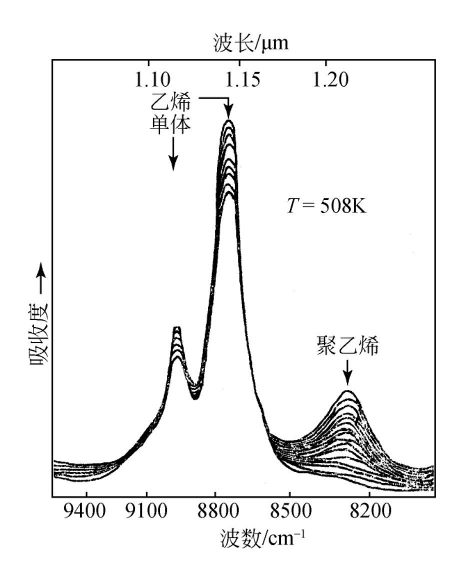


图 3.58　近红外光谱第二倍频谱带研究乙烯高压聚合过程

压力为 3.5 × 10^8Pa，光谱间隔时间为 10min

类似于乙烯聚合研究，近红外光谱可用来研究许多类型的反应动力学。因为单体中的羰基、羟基、氨基等振动的倍频在近红外区都有特征谱带，因而聚酯、聚酰胺、聚氨酯、酚醛树脂等聚合过程均可用近红外光谱来研究[28]。

3.8　同位素置换法研究谱带归属

在光谱学研究中，常常用同位素置换化合物中某种化学元素，以改变该元素原子核的质量、自旋性质等，这在振动光谱及核磁共振研究中是很有用处的。由于振动频率与质点的质量有关，因而同位素置换后，该化合物某些振动的红外吸收或拉曼散射频率会发生位移。由于键力常数可以认为是不变的，因而频率的位移与质量有关。在聚合物研究中，通常用重氢置换氢，即所谓“氘代法”，用来分离氢原子的振动与其他振动的偶合现象。如果某种氢的振动与其他振动模式发

生分子内或分子间的作用，将使这些振动谱带变得很复杂，倘若选择氘代便可消除这样的偶合作用。

氘代后频率位移的程度，可近似地用“同位素频率规则”来估计。设氢的质量为 1，与之相连的原子质量为 M，根据谐振子振动规则，氘代后频率变化为

$$\frac{\nu_{X-H}}{\nu_{X-D}} = \left(\frac{u}{u'}\right)^{1/2} \leqslant 2^{1/2} \tag{3.4}$$

式中：u 及 u' 分别为氘代前后的折合质量，$u = M/(1+M)$，$u' = 2M/(2+M)$，M 为与 H 或 D 相连接的原子质量。若振动无偶合现象，频率比为 1∶$\sqrt{2}$；若存在偶合现象，频率比介于 1 与 $\sqrt{2}$之间。

Krimm 推导了氢、氘置换频率规律[10]，将其应用于聚合物光谱研究，更接近于实际频率比例[11]：

$$\frac{\nu_K}{\nu'_K} = \left[1 - \frac{\sum_i \Delta T_i}{\rho T}\right]^{-\frac{1}{2}} \tag{3.5}$$

式中：ν_K 及 ν'_K 分别为同位素置换前后 K 振动的频率比；T 为该振动的总动能，$\sum_i \Delta T_i$ 为同位素置换后动能的变化；ρ 为同位素质量与原质量之比。

聚合物氘代后，根据光谱频率的变化，可以确定谱带的归属。在实验上，聚合物中与 C 相连的氢的氘代，大多数是通过氘代单体聚合来实现的。

图 3.59 为最简单的，也最能说明问题的聚乙烯及聚氘代乙烯的红外及拉曼光谱。

从图 3.59 中可以观察到相应频率变化比例分别为

$$\frac{\nu_{as}(CH_2)}{\nu_{as}(CH_2)} = 1.34;\quad \frac{\nu_s(CH_2)}{\nu_s(CH_2)} = 1.37$$

$$\frac{\delta(CH_2)}{\delta(CH_2)} = 1.35;\quad \frac{\nu(CH_2)}{\nu(CH_2)} = 1.39$$

这些频率的比例，都接近 Krimm 公式的计算值。

在氘代聚丙烯腈光谱研究中，比较 PAN，PAN-ad_1，PAN-βd_2 和 PAN-d_3 的 C—H 和 C—D 伸缩振动的频率，可知它们的比值是很恒定的，如表 3.12 所示。这说明这些振动比较独立，不太受周围环境的影响。

在讨论聚苯乙烯及芳香族聚酯的谱带归属时，采用选择氘代法，分别用重氢置换脂肪族部分及芳香族部分的氢，从而得到更可靠的关于这两部分有关振动的谱带[12-14]。例如，对聚对苯二甲酸二丁酯（PBT）上芳香族部分进行选择氘代，而使脂肪族部分的结构及光谱谱带不变，就可消除偶合效应，清楚地观察到与聚合物构象有密切关系的脂肪族部分的振动光谱。

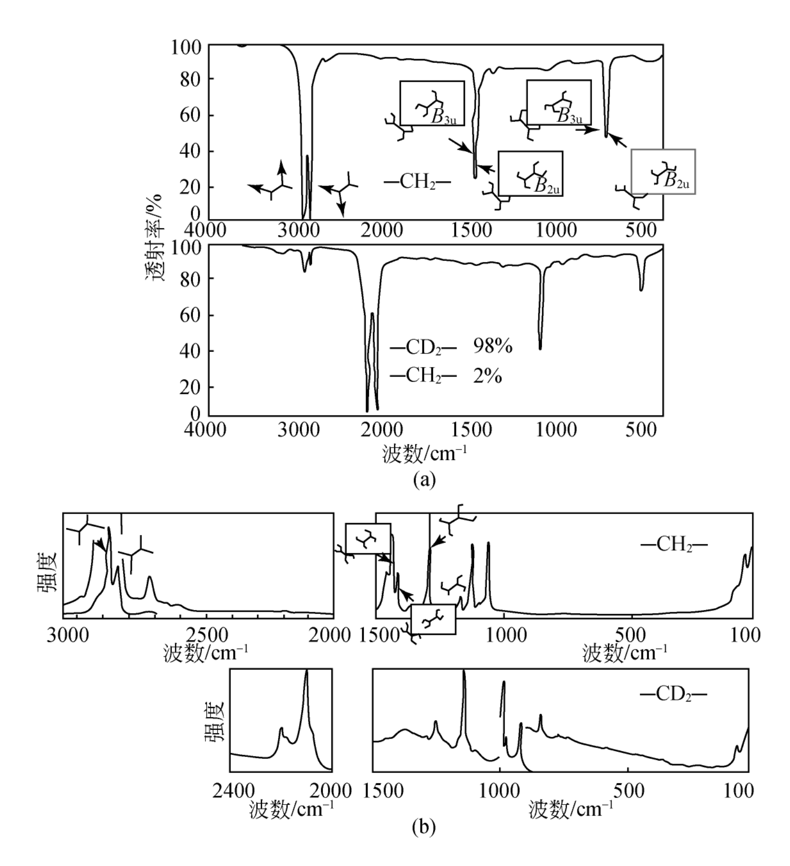


图 3.59　聚乙烯及聚氘代乙烯的红外（a）及拉曼（b）光谱图

表 3.12　PAN 及其氘代衍生物 C—H 和 C—D 伸缩振动频率（cm^{-1}）

振动频率	2950　$\nu_{as}(CH_2)$ 2950　$\nu_{as}(CH_2)$ 2180　$\nu_{as}(CD_2)$ 2180　$\nu_{as}(CD_2)$	2870　$\nu_s(CH_2)$ 2870　$\nu_s(CH_2)$ 2130　$\nu_s(CD_2)$ 2130　$\nu_s(CD_2)$	2930　$\nu(CH)$ 2170　$\nu(CD)$ 2170　$\nu(CH)$ 2170　$\nu(CD)$
$\frac{\nu(CH)}{\nu(CD)}$	1.35	1.35	1.35

某些聚合物的活性氢官能团，如—NH，—OH，—SH 等，可以直接用液态或气态 D_2O 进行选择氘代。在这个过程中，与碳相连的氢保持不变。用这一方法可研究聚合物的结构序列，因为在氘代过程中结晶部分比无定形部分要难反应。置换反应的难易程度还取决于聚合物样品的力学及受热过程。

纤维素结构表征，是用这一方法研究得较成功的例子。将纤维素纤维进行

100% 拉伸处理后，放置在衰减全反射（ART）晶体板两侧，并暴露于 D_2O 气氛中，观察不同时期的光谱变化，其 4000 ~ 2000cm^{-1}区域谱带如图 3.60 所示。

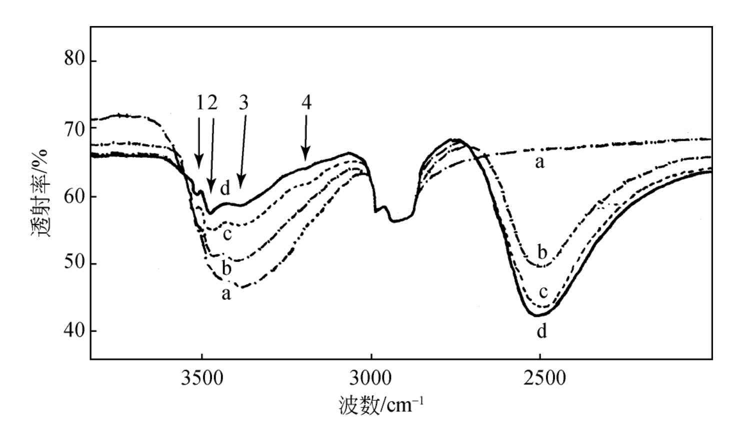


图 3.60　拉伸 100% 的纤维素纤维的红外光谱图

a—未氘代的；b—氘代 24h；c—氘代 48h；d—氘代 60h

随着氘代反应的进行，在 3500cm^{-1}附近的较宽的 OH 伸缩振动谱带逐渐减弱；而位于 2500cm^{-1}附近的 OD 伸缩振动谱带逐步增强。与此同时，OH 伸缩振动谱带逐步分裂成 4 个峰：1 和 2 相应于分子内氢键；3 和 4 相应于分子间氢键。这一观点可由衰减全反射偏振红外研究加以证实。如图 3.61 所示。谱带 1 和 2 显示平行二向色性；而谱带 3 和 4 显示垂直二向色性。红外 ATR 技术及偏振光谱将在第 4 章中讨论。

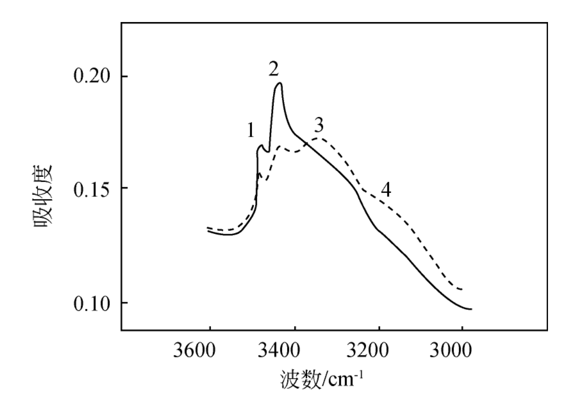


图 3.61　拉伸 100% 的纤维素纤维的红外偏振光谱 OH 伸缩振动部分

实线为平行偏振光谱，虚线为垂直偏振光谱

附　　录

常见有机化合物红外光谱中标注的缩写符号的含义如下[3,5]：

ν 伸缩振动	ν_g 对称伸缩振动
δ 变形振动	ν_{as} 不对称伸缩振动
γ 面外弯曲振动	s 强吸收谱带
β 面内弯曲振动	m 中等强度吸收谱带
t 扭绞振动	w 弱吸收谱带
φ 苯环骨架	b 宽吸收谱带
r 面内摇摆振动	ch 特征谱带 sh 尖锐Wag 面外摇摆振动
Asym 不对称	Rk 摇摆振动
Sym 对称	Adj 芳环上相邻的碳原子上连接的氢
Str 伸缩振动	Ar 芳环
Def 变形振动	Arom 芳香

参考文献

[1] 沈德言．红外光谱法在高分子研究中的应用．北京：科学出版社，1982.
[2] 朱善农．高分子材料的剖析．北京：科学出版社，1988.
[3] Colthup N B，Daly L H，Wiberley S E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. New York：Academic Press，1975.
[4] Pinchas S. Analyt Chem，1957，29：334.
[5] 清华大学分析化学教研室．现代仪器分析．北京：清华大学出版社，1983.
[6] Hummel D O，Scholl F K. Infrared Analysis of Polymers，Resins and Additives，An Atlas. Vol. Ⅰ. New York：Wiley-Interscience，1969.
[7] Hummel D O，Scholl F K. Infrared Analysis of Polymers，Resins and Additives，An Atlas. Vol. Ⅱ. Weinheim：Carl Hamser Verlag-Verlag Chemie，1972.
[8] Afremow L C，Isakson K E，Netzel D A，Tessari D J，Vandeberg J. T. Infrared Spectroscopy：Its Use in the Coating Industry. Philadelphia：Federation of Societies for Paint Technology，1969.
[9] Rodriguez F. Principles of Polymer Systems. New York：McGraw-Hill，1975.
[10] Krimm S. J Chem Phys，1960，22：1780.
[11] Krimm S. Adv Polym Sci，1960，2：51.
[12] Onishi T，Krimm S. J Appl Phys，1961，32：2320.
[13] Tadokoro H. Nishiyamma Y，Nozakura S，Murahashi S. Bull Chem Soc Jap. 1961，34：381.
[14] Willenberg A. B. Makromol Chem，1976，177：362.

[15] Adams D M. Metal-Ligand and Related Vibrations. London: Edward Arnold, 1968.
[16] Bentley F F, Smithson L D, Rozek A L. Infared Spectra and Characteristic Frequencies 700 ~ 300cm^{-1}. New York: John Wiley & Sons, Inc. , 1968.
[17] Strobl G R, Eckel R. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1976, 14: 913.
[18] Gall M J, Hendra P J, Peacock P J, Cudby C J, Willis H A, Spectrochim Acta, 1972, 28A: 1485.
[19] Siesler H W , Hollad-Moritz K. Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers. New York: Marcel Dekker, Inc, 1980.
[20] Takeuchi T, Tsuge S, Sugimura Y. J Plym Sci A, 1968, 1 (6): 415.
[21] Weis G, Seifen F. Anstrichmittel, 1968, 70 (5): 355.
[22] Durbetaki A J, Miles C. M. Anal Chem, 1965, 37: 1231.
[23] Dannenberg H. SPE Trans, 1963, 1: 78.
[24] Kituchina G S, Zarkov V V. Plast. Massy, 1976, 7: 74.
[25] Willis E A, Miller R G J. Spectrochim Acta, 1959, 14: 119.
[26] Ressler N, Ziauddin C, Vygantas C, Jansen W, Karachorlu K. Appl Spectrosc, 1976, 30: 295.
[27] Nees F W, Buback M, Bunsenges B. Phys Chem, 1976, 80: 1017.
[28] Crandall E W, Jagtap A N. J Appl Polym Sci, 1977, 21: 449.

第4章　傅里叶变换红外光谱法

红外光谱法是高聚物组成与结构表征的重要研究手段同之一。已经有一些专著介绍了色散型红外光谱法在高分子研究中的应用[1]。随着傅里叶变换红外光谱仪的发展及普及，由于它具有大能量输出、高信噪比、高波数精度及快速扫描能力等优点，已经能观察到以前色散型红外光度计所不能察觉的高聚物中微小的结构变化。同时，傅里叶变换光谱仪可以把光谱以数据形式储存到计算机里，根据需要进行各种光谱计算。如差示光谱、谱带分离、微分、因子分析等，使高分子的红外光谱研究得以深入广泛的发展[2]。本章将阐述傅里叶变换红外光谱仪的工作原理，介绍与它有关的实验技术，如表面结构表征方法及时间分辨光谱等，从实际应用的角度来讲述有关的概念、理论和实验方法。

4.1　试验仪器及样品处理技术

4.1.1　傅里叶变换红外光谱仪

傅里叶变换红外光谱仪是20世纪60年代开始商品化的仪器，主要由迈克耳孙（Michelson）干涉仪、检测器和计算机部分组成。干涉仪将由光源来的信号调制成干涉图，由于干涉图的数学表示和光谱图的数学表示在数学上互为傅里叶变换关系对，故由计算机采集在某一瞬间测量到的干涉图上相距一定间隔的点的强度进行傅里叶变换而获得红外光谱图[2]。

1. 关于傅里叶变换的数学

为了研究和讲座上的方便，习惯上常将函数展开为简单的周期函数。周期函数可展开为傅里叶级数，而非周期函数［$f(x)$］则展开为傅里叶积分。

$f(x)$ 展开成傅里叶积分的实数形式为

$$f(x) = \int_0^{\infty} [A(a)\cos ax + B(a)\sin ax]\mathrm{d}x \tag{4.1}$$

式中：

$$A(a) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\cos ax\mathrm{d}x$$

$$A(a) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\sin ax\mathrm{d}x$$

称为 $f(x)$ 的傅里叶变换。

对于偶函数 $f(x)$，则有

$$\begin{cases} f(x) = \int_0^{\infty} A(a)\cos ax\mathrm{d}x \\ A(a) = \dfrac{2}{\pi}\int_0^{\infty} f(x)\cos ax\mathrm{d}x \end{cases} \tag{4.2}$$

$A(a)$ 称为函数 $f(x)$ 的傅里叶余弦变换，记作

$$A(a) = F_C\{f(x)\} \tag{4.3}$$

对于奇函数 $f(x)$，则有

$$\begin{cases} f(x) = \int_0^{\infty} B(a)\sin ax\mathrm{d}x \\ B(a) = \dfrac{2}{\pi}\int_0^{\infty} f(x)\sin ax\mathrm{d}x \end{cases} \tag{4.4}$$

$B(a)$ 称为函数 $f(x)$ 的傅里叶正弦变换，记作

$$B(a) = F_C\{f(x)\} \tag{4.5}$$

可见傅里叶变换是一积分变换。

这里还要简单介绍一下傅里叶变换卷积定理。如果

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f_1(x-t)f_2(t)\mathrm{d}t \tag{4.6}$$

则称 $f(x)$ 为 f_1 和 f_2 的卷积，记作 $f=f_1\times f_2$。有这样的关系：

$$F\{f_1 \cdot f_2\} = \frac{1}{2\pi}F(f_1)\times F(f_2) \tag{4.7}$$

$f_1(x)$ 和 $f_2(x)$ 相乘后的傅里叶变换等于 $f_1(x)$ 和 $f_2(x)$ 分别进行傅里叶变换后的卷积的 $\frac{1}{2\pi}$，这就是傅里叶变换卷积定理。

2. 迈克耳孙干涉仪

图 4.1 为迈克耳孙干涉仪的光路示意图。

它是由互成直角的两块平面反射镜 M_1 和 M_2，以及与 M_1、M_2 分别成 45°角的光束分裂器所构成。其中平面镜 M_1 可以沿箭头方向等速移动，而 M_2 为固定不动的平面镜。当单色光（即只含单一波长）的光源来的光经过光束分裂器时，被分成相等的两部分，分别射向反射镜 M_1 和 M_2。当动镜移到某一位置，使得两反射光束的光程长度相等时，则到达检测器的两束光将是相同的，因而是相长干涉。动镜再移动四分之一波长的距离，就将使两束光异相 180°，从而是相消干涉。动镜连续运动每四分之一波长的路程，相应于干涉仪内两束光的光程变化为二分之一波长。这样由于光的相干原理，干涉仪产生的干涉图是一个强度变化为

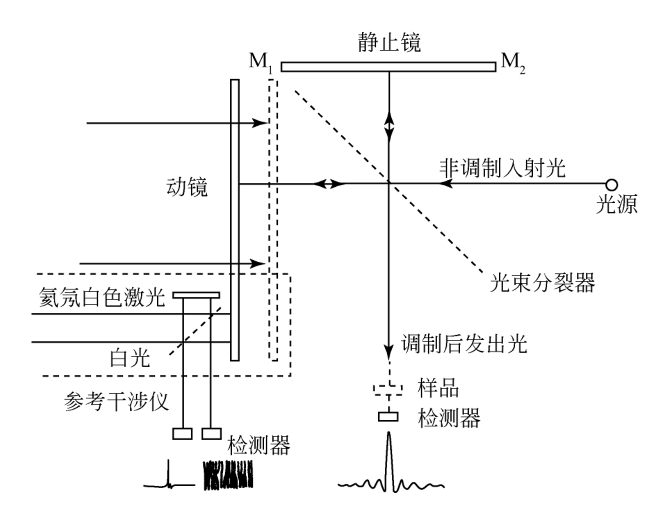


图 4.1　用于傅里叶变换红外光谱仪中的迈克耳孙干涉仪的光路示意图

余弦形式的信号。其变化方程为

$$I(s) = 2I(\tilde{\nu}_0)[1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}_0 s)] \tag{4.8}$$

式中：$I(s)$ 为干涉图的强度，它是光程差 s 的函数；$\tilde{\nu}_0$ 为入射单色光的波数；$2I(\tilde{\nu}_0)$ 为入射光的强度。对于多色光源来说，其干涉图 $I(s)$ 是由包含在光谱中对于每一个频率所产生信号强度的组合。方程式可改写为

$$I(s) = 2\int_0^{\infty} I(\tilde{\nu}_0)[1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}_0 s)]\mathrm{d}\tilde{\nu} \tag{4.9}$$

函数 $I(s)$ 可以从一个常数项中分离出来，该常数项与光程差无关。$I(\tilde{\nu}_0)$ 是频率的函数，即光源光谱，

$$I(s) = \int_0^{\infty} I(\tilde{\nu}_0)\mathrm{d}\tilde{\nu} \tag{4.10}$$

式（4.9）中的振荡部分实际上表达了干涉图的特征，从而被称为干涉图函数：

$$F(s) = 2\int_0^{\infty} I(\tilde{\nu}_0)\cos(2\pi\tilde{\nu}_0 s)\mathrm{d}\tilde{\nu}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} I(\tilde{\nu}_0)\cos(2\pi\tilde{\nu}_0 s)\mathrm{d}\tilde{\nu} \tag{4.11}$$

图 4.2 显示了一束单色的线光源及一束宽谱带光源的干涉图。连续光谱的干涉图［图 4.2（b）］具有如下性质：

（1）如果干涉仪两臂光学特性相同，则 $I(s)$ 对于 $s=0$ 是对称的。

（2）在一定的光程差之外，干涉图是不变的，$I(s)=I(\infty)$，此时干涉谱图与光程差就没有关系了。

（3）在 $s=0$ 处，即光程差为零的点，产生中心峰，也即所有波长的光均在

这里发生相长干涉。

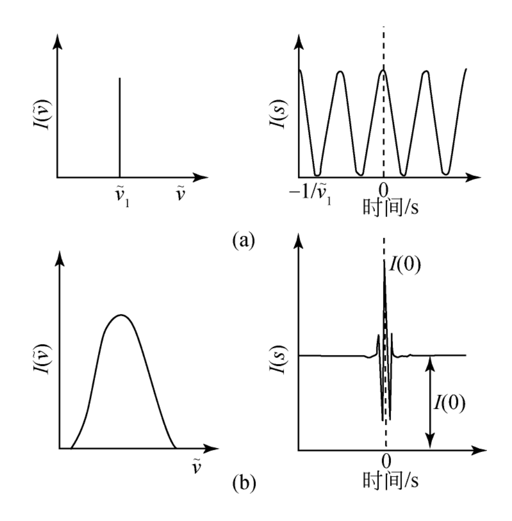


图4.2 单色光和多色光的干涉图（左）及光谱图（右）

（a）单色光（频率为 $\tilde{\nu}_1$）；（b）多色光

3. 干涉图的傅里叶变换

由于干涉图包含着光源的全部频率和与该频率相对应的强度信息，所以如将一个有红外吸收的样品放在光路中，由于样品吸收掉了某些频率的能量，结果所得到的干涉图强度曲线就会相应地产生一些变化。这个包含每个频率强度信息的干涉图，可凭借数学的傅里叶变换技术，对每个频率的光强度进行计算，从而得到我们熟悉的红外光谱，记作 $I(\tilde{\nu})$。结果如下：

$$
\begin{aligned}
I(\tilde{\nu}) &= \int_{-\infty}^{\infty} F(s)\cos(2\pi\tilde{\nu}_0 s)\,\mathrm{d}s \\
&= 2\int_{0}^{\infty} F(s)\cos(2\pi\tilde{\nu}_0 s)\,\mathrm{d}s \qquad (4.12)
\end{aligned}
$$

可将傅里叶变换归结为下述一般步骤：当干涉仪动镜匀速位移时，等间隔采样，记录 $I(s)$ 值；测定光程差 $s=0$ 时的 $I(0)$；将 $\left[I(s)-\frac{1}{2}I(0)\right]$ 代入式（4.12）中的 $F(s)$，对选定的一个波数积分，对每一波数完成式（4.12）的积分，得到 $I(\tilde{\nu})$ 曲线，即为光谱。与通常的色散光谱仪使多色辐射进行色散的情况不同，傅里叶变换光谱仪完成的是频率变换。数据的处理需采用数字计算机技术和模数转换装置。傅里叶变换光谱仪的分辨率 $\Delta\tilde{\nu}$ 与最大光程差 s_{max} 有如下关系：

$$
\Delta\tilde{\nu} = \pm\frac{1}{2s_{max}} \qquad (4.13)
$$

对傅里叶变换光谱仪来说，最大光程差愈大，仪器分辨率愈高。

为了了解强度测量所包含的意义，必须精确知道动镜的位移。对于速度恒定成的镜运动而言，该镜必须尽可能地移动得远些和速度均些。如果速度是精确的，则可取得干涉图的电子计时坐标。但是机械方面的问题限制了这一办法，然而干涉仪本身可以用来产生它自己的时间标度。除了处理入射光源外，还用激光源的一条谱线来产生一个单独的信号，此信号对动镜运动（因此也对干涉图）是时间连锁的。测量激光的干涉图即可确定动镜的位置，当动镜从起点移动时计算干涉图的数目，它的起点对应于白光干涉图的极大位置。这一部分光路如图 4.1 所示。

用傅里叶变换红外光谱仪测量样品的红外光谱包括下述几个步骤：

（1）分别收集背景（无样品时）的干涉图及样品的干涉图。

（2）分别通过傅里叶变换，将上述干涉图转化为单光束红外光谱。

（3）经过计算，将样品的单光束光谱除以背景的单光束光谱，即得到样品的透射光谱或吸收光谱。

图 4.3 为聚苯乙烯薄膜透射红外光谱测量中几个中间步骤的干涉图及光谱图。

4. 傅里叶变换红外光谱法的主要优点

傅里叶变换红外光谱法的主要优点如下：

（1）信号“多路传输”。普通色散型红外分光光度计由于带有狭缝装置，在扫描过程的每个瞬间只能测量光源中一小部分波长的辐射。在色散型分光光度计以 t 时间检测一个光谱分辨单元的同时，干涉型仪器可以同时检测出全部 M 个光谱分辨单元，这样，后者在获得光谱信息的时间上就比常规分光光度计节省了 $(M-1)t$，这一特点有利于光谱的快速测定。此外，在相同的测量时间 t 里，干涉型仪器对每个被测频率单元，可重复测量 M 次，测得信号经平均处理而使噪声降低。这样就可以大大提高信噪比，其信噪比可提高 $M^{1/2}$ 倍。

（2）辐射通量大。常规的分光光度计由于受到狭缝的限制，因此能达到检测器上的辐射能量是很少的。例如，在 $4000\sim400\text{cm}^{-1}$，当分辨率为 8cm^{-1} 时，任一时刻到达检测器上的能量仅为 0.2% 左右，若分辨率提高到 1cm^{-1} 时，到达检测器上的能量就只有 0.03% 左右了。因此，常规分光光度计测定光谱时，光能的利用率是极低的。对傅里叶变换光谱仪来说，没有狭缝的限制，因此在同样分辨率的情况下，其辐射通量要比色散型仪器大得多，从而使检测器所受到的信号和信噪比增大，因此有很高的灵敏度，有利于微量样品的测定。

（3）波数精确度极高。因为动镜的位置及光程差可用激光的干涉条纹准确

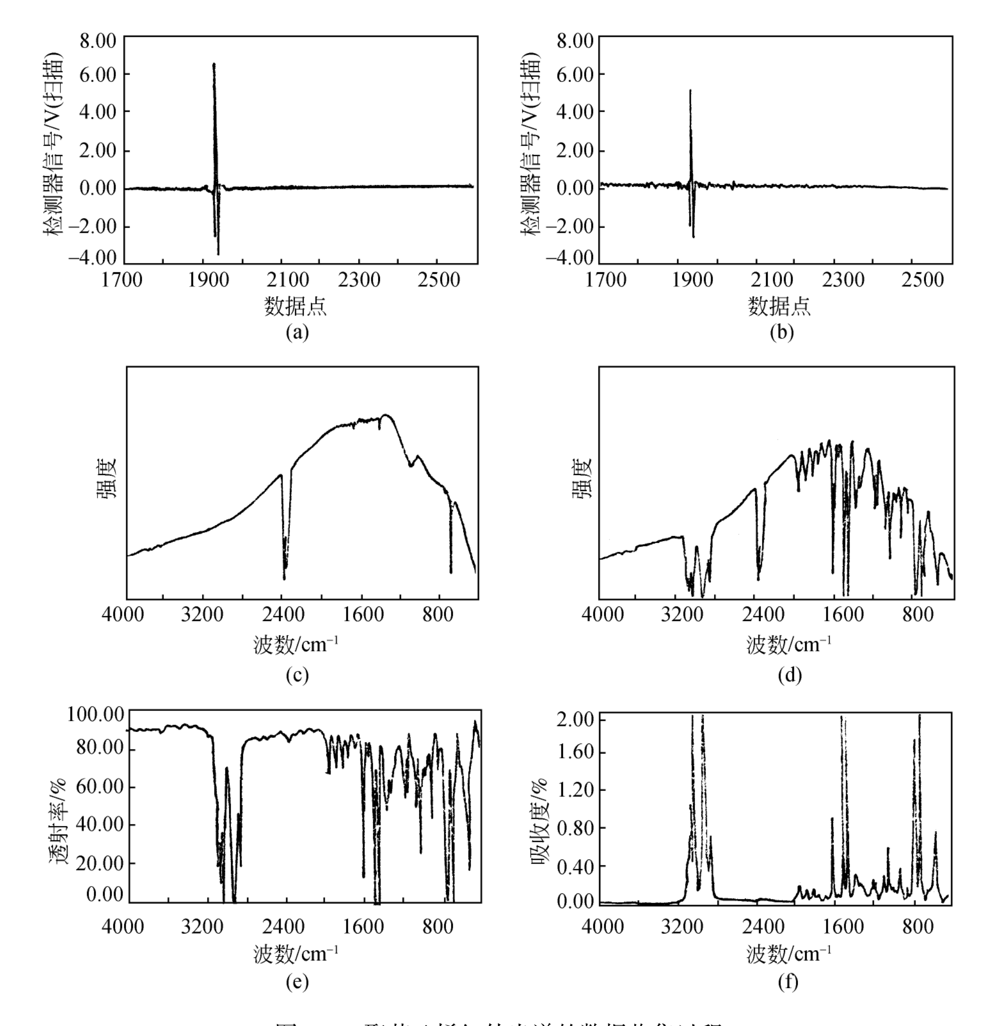


图 4.3　聚苯乙烯红外光谱的数据收集过程

（a）背景的干涉图；（b）样品的干涉图；（c）背景的单光束光谱；（d）样品的单光束光谱；（e）样品的透射光谱；（f）样品的吸收光谱

地测定，从而使计算的光谱波数精确度可达 0.01cm^{-1}。

（4）分辨能力高。傅里叶变换红外光谱仪的分辨能力主要取决于仪器能达到的最大光程差，在整个光谱范围内达到 0.01cm^{-1}并不困难，目前最高可达到 0.0023cm^{-1}，而普通色散仪器仅能达到 0.5cm^{-1}。

（5）光谱的数据化形式。对研究高分子来说，傅里叶变换红外光谱仪的最大优点在于光谱的数字化形式，它可以用微型电子计算机进行处理。光谱可以相加、相减、相除或储存。这样光谱的每一频率单元可以加以比较，光谱间的微小

差别可以很容易地被检测出来。由于傅里叶变换红外光谱仪的发展，减少了实验技术及数据处理的困难，使很多种附件技术，如光谱等都得到了显著的发展，为研究高分子样品的表面、界面结构提供了重要的检测手段。

在用普通的色散型红外分光光度计测量某些光密物质，如炭黑填充的橡胶、煤、老化后的高聚物样品等时，往往很难得到清晰的红外光谱。由于傅里叶变换红外光谱仪具有灵敏度高、分辨率高等优点，再加上可以对信号平均化处理的能力，用它来测量上述光密物质，可以得出质量很高的红外光谱图[3]。

4.1.2　高分子样品的制备技术

在测绘高分子红外谱图时，样品制备技术是一个关键问题，红外光谱的质量在很大程度上取决于制样方法。除了测量光谱时参数选择不当之外，样品厚度不当或不均匀、杂质的存在、未挥发尽的残留溶剂及干涉条纹都可能失去相当多的光谱信息，甚至导致错误的谱带识别和判断。所以选择适当的制样方法并认真地操作，是获得优质光谱图的重要途径。根据高分子的组成及状态，可以选用不同的样品制备方法。

1. *溶液测量*

在使用色散型红外分光光度计时，很少用溶液法测量高聚物的红外光谱，这是由于大部分有机溶剂在红外区域均有很多较强的吸收谱带。最常用的吸收较少的溶剂是四氯化碳和二硫化碳，前者适用于 4000 ~ 1350 cm^{-1} 区域，而后者适用于 1350 ~ 200 cm^{-1} 区域，然而只有少数非极性的高聚物能溶解在这两种溶剂中。氯仿、丙酮、二甲基甲酰胺等能溶解许多高聚物，但都只有在很窄的波数范围内无吸收带。在四氯化碳或二硫化碳中加入少量的极性溶剂，可以溶解某些极性较弱的高聚物。

为了消除溶液中溶剂吸收的谱带，可以采用补偿技术，即将盛有溶剂的吸收池放在参比光路中。参比池内的溶剂量应和样品池内的溶剂量相同，这一制样和操作都是比较繁琐的。但使用傅里叶变换红外光谱仪，可以把红外谱图经模-数转换后储存到计算机里，并可以把两个光谱特定的比例进行吸光度差减，然后再经过数-模转换反映在记录仪上，画出所需的差减谱[2]，从而提供了消除溶剂谱带，得到聚合物光谱的可能性。

应用傅里叶变换红外光谱仪的差减技术，可以有效地从溶液谱图中减去水的光谱。这一改进对研究生物高分子特别有效，因为在许多情况下，水是蛋白质或氨基酸肽链的唯一溶剂。

2. 薄膜法

用薄膜法测量红外光谱时，样品的厚度很重要。一般定性工作所需样品厚度为1μm至数微米，样品过厚时，许多主要谱带都吸收到顶，彼此连成一片，看不出准确的波数位置和精细结构。在定量工作中，对样品厚度的要求就更苛刻些。样品表面反射的影响也是需要考虑的因素。在谱带低频一侧，由于反射引起能量损失，会造成谱带变形。反射对薄膜样品光谱的另一种干扰就是干涉条纹。这是由于样品直接透射的光和经过样品内、外表面两次反射后再透射的光存在光程差，所以在光谱中出现等波数间隔的干涉条纹。消除干涉条纹的常用方法是使样品表面变得粗糙些。薄膜制备的方法有溶液铸膜法和热压成膜法两种。

从高聚物溶液制备薄膜来测绘红外光谱的方法比溶液法有更广泛的应用。通常，样品薄膜可在玻璃板上制取，具体方法是将高聚物溶液（浓度一般为1%～4%）均匀地浇涂在玻璃板上，待溶剂挥发后，形成薄膜，即可用手或刮刀剥离。在液体表面上铸膜也是可行的，这种方法特别适用于制备极薄的膜，通常可以在水表面或汞表面进行。在汞表面铸膜时，可将一铜圈浮在汞表面，高分子溶液铺在圈内，溶剂挥发后，即得到所需面积大小的薄膜。

另一个简便的制膜方法是在氯化钠晶片上直接涂上高聚物溶液，膜制成后可连同晶片一起进行红外测试。这种制膜法在研究高聚物的反应时很适用。

溶液铸膜法很重要的一点是要除去最后残留的溶剂。一个行之有效的方法是用低沸点溶剂萃取掉残留的溶剂，该萃取剂必须是不能溶解高聚物，但却能和原溶剂相混溶。例如，从聚丙烯腈中除去二甲基甲酰胺溶剂是十分困难的，因为极性高聚物和极性溶剂有较强的亲和力，而二甲基甲酰胺的沸点又较高，很难用抽真空的方法将它从薄膜中除尽。图4.4为溶液铸膜法制得的丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚物膜的红外光谱。图4.4（a）中含有明显的二甲基甲酰胺残留物的吸收谱带（如酰胺Ⅰ带，1656cm^{-1}）。当该薄膜样品用甲醇萃取后，二甲基甲酰胺的红外谱带则基本上完全消失，如图4.4（b）所示。

对于热塑性样品，可以采用热压成膜的方法，即将样品加热到软化点以上或熔融，然后在一定压力下压成适当厚度的薄膜。在热压时要防止高聚物的热老化。为了尽可能降低温度和缩短加压时间，可以采用增大压力的办法。一般采用1×10^{8}Pa左右的压力，在熔融状态迅速加压10～15s，然后迅速冷却。

采用热压成膜或溶液铸膜法制备样品时，要注意高聚物结晶形状的变化[1]。

3. 显微切片

很多高聚物也可用显微切片的方法制备薄膜来进行红外光谱的测量。制备高

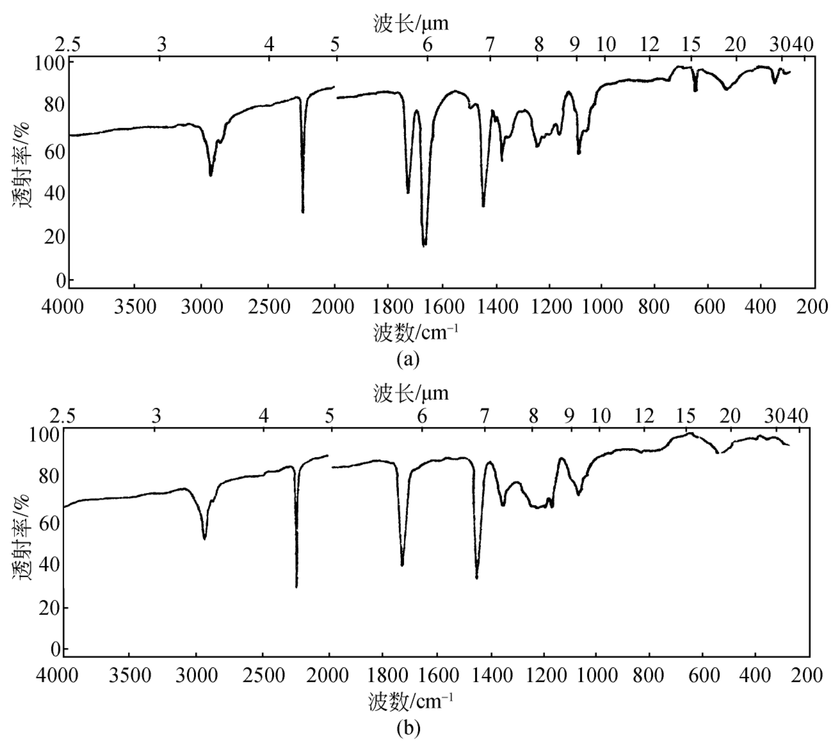


图 4.4　（a）含二甲基甲酰胺溶剂的丙烯腈－丙烯酸甲酯共聚物薄膜的红外光谱；（b）用甲醇对上述样品萃取后的红外光谱图

聚物的显微切片需要一定的经验，对样品的要求是不能太软，也不能太硬，必须有适当的机械阻力[4]。

4. 悬浮法

这种方法是把 50mg 左右的高聚物粉末和一滴石蜡油或全卤代烃类液体混合，研磨成糊状，再转移到两片氯化钠晶片之间，进行测量。

5. 卤化物压片法

由于溴化钾在整个中红外区都是透明的，所以溴化钾压片法使用得较为广泛。制备溴化钾压片所需的溴化钾和样品的质量比一般为 200∶1，将其混合后仔细研磨，在 $4 \times 10^8 \sim 6 \times 10^8$ Pa 下抽真空压成透明薄片。由于溴化钾易吸水，所以必须事先把粉末烘干，制成薄片后要尽快测量。

6. 微量分析中的金刚石池采样技术

在某些情况下，所提供的样品是极微量的，并且要求检验时不能破坏样品，

常用的红外制样技术不能满足这个要求，用金刚石池采样技术可以解决这个问题。

金刚石池由三部分组成：光学池部分、钢架部分和机械挤压部分。微克量的固体样品可放在两块金刚石窗片之间夹住，将金刚石池插入红外光谱仪样品光路的聚光器焦点处，慢慢地旋转压力轮，两片金刚石开始加压，直到获得满意的清晰谱带。测量完毕后，打开金刚石窗片，样品仍可回收。整个操作步骤非常简单，免除了繁杂的微量样品制备步骤。可用金刚石池采样技术测量一根直径为120μm，质量不足1μg的纤维样品的傅里叶变换红外光谱。金刚石池的光谱可用差减法除去，从差减谱中可以看出这根纤维的化学组成[5]。

4.2　电子计算机技术在高分子红外光谱研究中的应用

傅里叶变换红外光谱仪可以把测量样品的红外谱图经模数转换后储存到电子计算机里，然后根据需要可进行各种各样的光谱计算，这就使得原来使用普通红外光谱仪很难进行的光谱分析，可以在极短的时间内完成，使高分子的红外光谱研究得以深入广泛的发展。

4.2.1　差减光谱技术

在使用傅里叶变换红外光谱仪后，可以把样品的光谱经模－数转换后储存起来，并可以把两个光谱按特定的比例进行吸光度相减，然后再经过数－模转换，得出所需要的差减光谱。用傅里叶变换红外光谱仪进行差减光谱优点在于被减的组分在两光谱中的强度可以是任意的，如果差减光谱信号很弱，可以使纵坐标扩展，并进行平滑处理，或进行多次扫描，通过光谱的平均累加，降低不规则的噪声，从而提高信噪比。虽然一些色散型仪器也可以和电子计算机联用，进行谱图计算，但由于傅里叶变换红外光谱仪具有高的能量输出、快速的扫描能力和高的波数精确度，因此进行差减计算更为有利，应用更为普遍[6,7]。

光谱差减技术可以用来分离混合物的红外光谱或检测样品的细微变化[8]。例如，某一高聚物样品中含有少量的添加剂，则在任一波数的红外吸收可以表达为各组分的红外吸收之和：

$$A_{\mathrm{T}} = A_{\mathrm{P}} + A_{\mathrm{X}} \tag{4.14}$$

式中：A_{T} 为混合物的红外吸收；A_{P} 和 A_{X} 分别为纯聚合物及纯添加剂的红外吸收。为了得到添加剂的红外光谱，必须从 A_{T} 中减去聚合物的吸收。假设已知聚合物样品的红外光谱为 A'_{P}，则添加剂光谱 A_{X} 为

$$A_{\mathrm{X}} = A_{\mathrm{T}} - kA'_{\mathrm{P}} \tag{4.15}$$

式中：k 是可校正的比例参数。选择某一波数范围，在此波数内仅聚合物有红外吸收，调整比例参数进行差减计算，直至该区域内红外吸收为零，则得到的差减光谱即为添加剂的红外光谱。这一差减光谱程序的优点在于不必知道混合物中聚合物的确切含量，通过调整比例参数 k，即可把聚合物光谱从混合物光谱中全部减去。傅里叶变换红外光谱差减技术在高聚物定性及定量研究中有广泛的应用。使用这种差减光谱技术也可以不经物理分离而直接鉴定混合物的组分，甚至是微量的组分。利用该技术，可以进行：①高聚物产品中添加剂的鉴定；②端基分析；③高聚物的氧化及降解反应的研究；④分子间相互作用的研究[9,10]。当分子或链段间通过物理或化学方式相互作用（如生成氢键或偶极作用等）后，红外光谱中某些谱带的频率或相对强度会发生变化。这些光谱的变化都可以用差减技术观察及辨认。由于物理作用所引起的谱带位移，在差减过程中就会保留下来，与此同时，未受影响的谱带就能被减掉。差减光谱中，这类谱带的形状类似于一个谱带的一次微分。如由邻苯二甲酸二辛酯增塑后的 PVC 样品的红外光谱减去纯 PVC 的红外光谱后所得的差减光谱中，邻苯二甲酸二辛酯增塑剂的 C ═O 振动频率发生了明显的位移，表明邻苯二甲酸二辛酯中羰基与 PVC 中 C—Cl 官能团生成了配合物[11]。

傅里叶变换红外光谱的差减技术是研究共混物相容性以及形态结构的一种非常有效的手段，Coleman 等曾对此发表了较全面的综述[12]。如果共混物的两个组分完全不相容，则这两个组分发生相分离，所测得的共混物的光谱是两个纯组分的光谱的简单叠加。但如果两组分是完全相容的，频率或相对强度发生了变化，在差减光谱中会出现或正或负的形态变化，如图 4.5 所示。

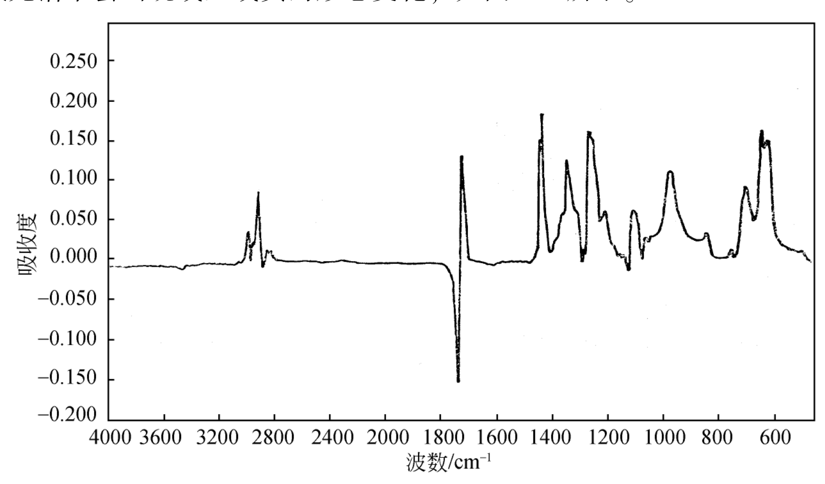


图 4.5　FTIR 差减谱（邻苯二甲酸二辛酯增塑的聚氯乙烯 - 邻苯二甲酸二辛酯）

4.2.2　计算机光谱分峰技术

光谱分峰技术是现代光谱技术之一，在现代光谱的研究、测试与分析中有广泛的应用，目前光谱的数字化已相当普遍，除了从傅里叶变换红外光谱仪及数字化光栅型红外光谱仪直接得到数字化的光谱信息外，利用图形数字化仪器也可得到同样的信息，这就为用数值计算方法处理分峰问题打下了良好的基础。通常的分峰数值计算方法有最小二乘法、尝试法、解卷积方法及子谱拟合法。其中文献报道较多的为最小二乘法，下面的论述集中于这个主要的光谱分峰技术[13]。

光谱的分峰方法一般基于这样一种共识，即重叠的光谱是由几个独立的峰构成的。由于真实谱带的形状属于洛伦兹（Lorentz）分布，加上狭缝等光学元件的影响，不同程度地含有一些高斯（Gauss）分布的成分。通过计算，可以解出这些子峰的参数。对于一个由 m 个子峰构成的重叠谱带，数学化后，其上面的每一点 f_i 可以用子峰函数 F 与基线 r 来表示：

$$f_i = \sum_{i=1}^{m} F(a_i, b_i, c_i, x_i) + r \tag{4.16}$$

式中：x_i 表示光谱在 i 点的波数；a_i，b_i，c_i 是在 i 点的子峰函数参数。重叠谱带上的每一个实验点 f_i^0 与式（4.16）表达的计算点 f_i 的差的平方和应当有极小值：

$$S = \sum_i (f_i^0 - f_i)^2 \tag{4.17}$$

这样的一套子峰参数就是我们所要求的解，这就是最小二乘法，即非线性最小二乘法，因为子峰函数都不是线性的。常用的子峰函数有：

$$L(\nu) = a/[1 + (\nu - b)^2/c^2] \tag{4.18}$$

$$G(\nu) = a\exp[1 + (\nu - b)^2/c^2] \tag{4.19}$$

$$S(\nu) = a_1/[1 + (\nu - b)^2/c_1^2] + a_g\exp[-(\nu - b)^2/c_g^2] \tag{4.20}$$

$$P(\nu) = a_g\exp[-(\nu - b)^2/c_g^2] \cdot a_1/[1 + (\nu - b)^2/c_1^2] \tag{4.21}$$

$$Y(\nu) = a/[1 + (\nu - b)^2/c^2] + (1 - b)(\nu - b)^4/c^4 \tag{4.22}$$

式（4.18）为 Lorentz 函数；式（4.19）为 Gauss 函数；式（4.20）为它们的加和函数；式（4.21）为它们的积函数；式（4.22）为改进的 Lorentz 函数。由于子峰函数的非线性，须进行多次反复运算，即迭代过程，使子峰参数趋于最佳值。也就是说，要把 Δf_i 式用 Taylor 级数展开，使其成为子峰参数增量的线性近似函数：

$$\Delta f_i = \sum_i \sum_k \frac{\partial F_i}{\partial P_{ik}} \Delta P_{ik} \tag{4.23}$$

式中：Δf_i 为第 i 点的实验值与计算值的偏差；P 为子峰参数；i 为子峰参数个数下标；k 为子峰参数个数下标。在给定一组初始的子峰参数后进行运算，每次求

出的是逼近最佳值参数的增量，然后加上前一次的参数继续迭代，直至满意为止。图 4.6 是分峰技术在研究聚丙烯、聚丁二烯、尼龙 1010、聚对苯二甲酸乙二醇酯的一些谱带中多种组分子峰的应用[14]。

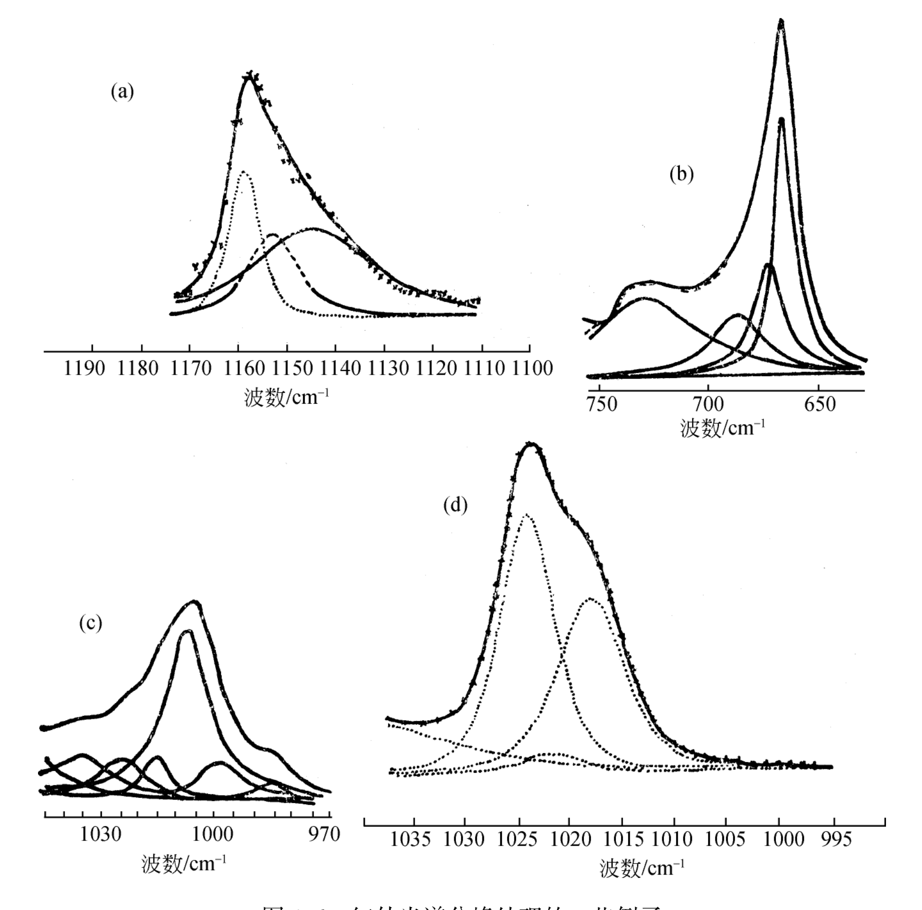


图 4.6　红外光谱分峰处理的一些例子

(a) 聚丙烯的 1160cm⁻¹谱带中的三个组分；(b) 聚丁二烯的 668 cm⁻¹谱带中的四个组分；(c) 尼龙 1010 的 1007 cm⁻¹谱带中的六个组分；(d) 聚对苯二甲酸乙二醇酯的 1023 cm⁻¹谱带中的三个组分

4.2.3　定量分析

由于红外光谱法具有操作简单方便、重复性好和精确度高等优点，它在高聚物的定量工作中也被广泛应用。在定量分析工作中，有时需要用核磁共振波谱或紫外-可见吸收光谱等分析手段的数据作标准。

在高聚物研究工作中，红外光谱定量分析的主要应用是多组分高聚物系统的组分分析，高聚物中添加剂和不纯物质的定量分析以及高聚物的某些结构特征，

如端基、不饱和性、结晶度和取向度等的定量测定。在多组分系统高聚物系统的组分分析研究中，依靠计算机技术发展起来的最小二乘方分析、子谱拟合法、比例法、差减法、因子分析等研究方法发挥了重要作用[15]。

1. 定量分析原理

当光通过某一均匀吸收介质时，如果光前时了微小距离 db，其能量的减少 dI 是和光在这点的总能量 I 成正比的，即

$$-\frac{dI}{db}=kI \tag{4.24}$$

这个微分方程的解为

$$I=I_0e^{-kb} \tag{4.25}$$

或

$$T=I/I_0=e^{-kb} \tag{4.26}$$

如果写成对数形式，则为

$$A=\lg(1/T)=\lg(I_0/I)=kb \tag{4.27}$$

式中：A 为吸光度；I_0 和 I 分别表示入射光和透射光的强度；$T=I/I_0$ 为透射比；b 为样品的厚度，单位为 cm；k 为吸收系数，单位为 cm^{-1}。式（4.27）称为 Lambert 定律，也称为 Beer 定律。

若样品为溶液，并假定溶剂在该测量区域无吸收，则 Lambert 定律可写为

$$A=\lg(1/T)=\lg(I_0/I)=abc \tag{4.28}$$

式中：c 为待测物质的浓度；b 为样品厚度；a 为吸收系数。式（4.28）称为 Beer-Lambert 定律，或简称为 Beer 定律。实验证明，不同浓度的同一物质在相同波数处，具有相同的吸收系数。吸收系数的单位由浓度单位而定。如果浓度单位采用 $mol\cdot L^{-1}$，则称为摩尔吸收系数，用 k 表示，其单位为 $L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$。

如果假设分子间的相互作用对谱带的影响很小，则由各种不同分子组合成的混合物的光谱可以认为是各个组分光谱的加和。例如对简单的二元体系混合物的情况，设在某波数 $\tilde{\nu}$ 的吸收率分别为 a_1 和 a_2，浓度分别为 c_1 和 c_2，则总的谱带的吸光度可写成：

$$A_{\tilde{\nu}}=(a_1a_2+c_1c_2)\ b \tag{4.29}$$

式（4.29）称为吸光度加和定律。

在定量分析中，常在谱带吸收极大位置来测量吸光度。这个位置是谱带轮廓的固有点，可以很容易和较准确地确定，同时也具有最高的灵敏度。

测量谱带的吸光度有多种方法，其中最常用的是基线法。图 4.7 表示这种测量的一个最简单的情况。在谱带两侧透射比最高处 a，b 两点作切线，然后从谱带吸收最大的位置 c 作横坐标的垂线，和 0% 线交点为 e，和切线 ab 的交点为 d，

则直线 de 的长度为 I_0，ce 的长度为 I，因而谱带的吸光度 A 可以用式（4.28）计算得到。

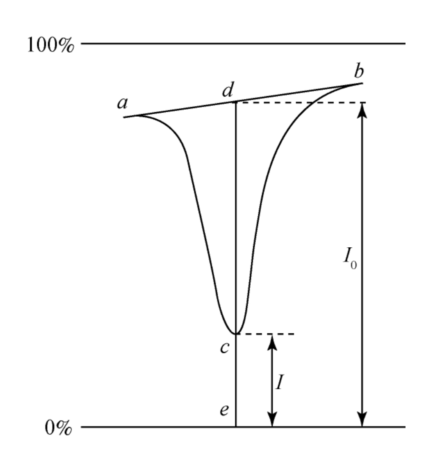


图 4.7　用基线法测量谱带的吸光度

但实际遇到的情况往往比较复杂，因此基线的取法也需要作不同处理。如图 4.8（a）所示，测量的谱带受邻近谱带的影响极小，可以由谱带透射比最高处 b 引平行线。在图 4.8（b）中，可作切线 ab。在图 4.8（c）中，无论作平行线还是作切线都不能反映真实情况，而是作两者的角平分线 ad 更合适。有时基线可能有几种取法，在图 4.8（d）中，作平线 ab 或切线 ac 均可。但每当确定一种取法后，在以后的测量中就不应改变。使用基线法定量，可以扣除散射和反射的能量损失以及其他组分谱带的干扰，一般有较好的重复性。

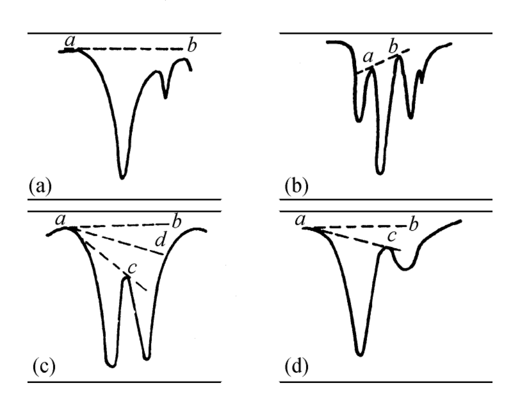


图 4.8　谱带基线的取法

用上述峰高法测量，很多仪器操作条件、参数都可能引起定量的误差。当考虑某一特定振动的固有吸收时，峰高法的理论意义不大，它不能反映出宽的和窄

的谱带之间吸收的差异。实际上，产生宽谱带的吸收能量一定要比产生窄谱带的吸收能量大。此外，用峰高法从一种型号仪器获得的数据不能一成不变地运用到另一种型号的仪器上。

积分强度法是测量某一振动模式所引起的全部吸收能量，它能够给出具有理论意义的、比峰高法更准确的测量数据。峰面积的测量可以通过 FTIR 计算机积分技术来完成。这种计算对任何标准的定量方法都适用，而且能够很好地符合 Beer 定律。积分强度的数值大都由测量谱带的面积得到，即将吸光度对波数作图，然后计算谱带的面积 S：

$$S = \int \lg \frac{I_0}{I} \mathrm{d}\nu \tag{4.30}$$

式中：ν 为频率；S 的数值即为谱带的积分强度。

在分析多组分体系时，常遇到四种不同类型的光谱问题[15]。第一种情况是所有的组分及它们的光谱都是已知的，此时可用子谱拟合法或最小二乘方的方法来算出各组分的含量。第二种情况是组分的光谱是未知的，但组分的含量是已知的，此时可用交叉相关（cross-correlation）程序来解出感兴趣的某一组分的光谱[16~18]。第三种情况是没有一种组分是已知的，此时须采用因子分析法。因子分析法可能得出混合物中最少数目的线性独立的组分数，并且当组分数少于 3 时，可以估算出光谱来。第四种情况是混合物中含有几种已知组分及若干未知组分，此时可用级数消除法（rank annihilation）来求出已知组分的含量[19~24]。下面对高聚物混合物红外光谱定量分析中常用的子谱拟合法、比例法及因子分析法进行介绍。

2. 子谱拟合法

4.2.2 节介绍的分峰方法是子峰拟合，采用特定的数学模型。另外一种常用的分峰和定量分析技术是子谱拟合，采用特定的试样光谱。子谱拟合法是 20 世纪 70 年代后随着光谱数字化日趋普遍而发展起来的[25,26]。根据 Beer 定律，吸光度具有线性可加和的特点，把几种物质混合起来测得的光谱，与把它们混合前分别单独测得的光谱加起来得到的光谱进行比较，很难发现任何差异。那么，分别记录的几种物质的光谱，即为“子谱”，子谱相加后，可以得到混合物的光谱。当然，一个非常重要的问题是不同物质混合时，要避免分子间的相互作用，否则将造成谱带位移，子谱拟合法就不能实施。

3. 比例法测定混合物中组分的光谱

计算机分峰技术可用于重叠在某一谱带中若干子峰的分离与测定。随着计算机技术的发展，还能进一步对整个光谱进行分离，即两个组分混合在一起测得的

光谱，通过适当的程序计算，可以算出单一组分的光谱，而不必进行样品的物理分离[18,19]。

4. 因子分析

因子分析（factor analysis）在研究多重二维问题上有广泛的应用[27]。Beer-Lambert 定律可写为某一频率范围内多组分光谱：

$$A_i = \sum k_i c_{ij} \tag{4.31}$$

式中：A_i 为混合物 i 的吸收光谱；k_i 为 j 组分的吸收度与样品厚度的乘积；c_{ij} 为在混合物 i 中 j 组分的浓度。因子分析涉及数据点矩阵多组分样品的吸收光谱，该吸收光谱可用矩阵形式表达为

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{KC} \tag{4.32}$$

式中：$\boldsymbol{A}$ 为一长方形的归一化吸收度矩阵。矩阵中的列包括各个波数下的吸收度，行包括所研究的不同的混合物。例如 $\boldsymbol{A}$ 矩阵可以是 400×10，相应于分辨率为 1cm^{-1}、测量范围为 $400\ \text{cm}^{-1}$ 及 10 种混合物或溶液。项目 $\boldsymbol{K}$ 为摩尔吸收系数矩阵，其波长范围与矩阵 $\boldsymbol{A}$ 相对应，但只包括行数，与吸收组分相对应。浓度矩阵 $\boldsymbol{C}$ 是二维的，相应于组分数及所研究的混合物或溶液数，这里 $\boldsymbol{K}$ 和 $\boldsymbol{C}$ 是未知的。因子分析就是推导出 $\boldsymbol{K}$ 和 $\boldsymbol{C}$，以完成混合物中组分含量的分析。

在因子分析中有两个基本假设。首先，各组分的光谱不能表达为其他组分光谱的线性组合；其次，一种或几种组分的浓度不能表达为另一种组分浓度的常数比例。要想得出组分光谱，还需知道混合物中组分间不同的相对浓度。因子分析在研究聚合物混合光谱中，可发挥下述两种作用。

（1）测定混合物中组分数：吸收光谱矩阵 $\boldsymbol{A}$ 的级数 k 即为未知混合物样品的组分数。为了找出 $\boldsymbol{A}$ 的级数，必须形成矩阵 $\boldsymbol{M} = \boldsymbol{A}'\boldsymbol{A}$，其中 $\boldsymbol{A}'$ 为 $\boldsymbol{A}$ 的移位矩阵，它的级数与 $\boldsymbol{A}$ 的相同。当噪声小时，$\boldsymbol{A}$ 的级数就是 $\boldsymbol{M}$ 的非零本征值数目。通常将本征值对组分数作图。在 k 与 $k+1$ 之间有一较大幅度的坡度，而在 $k+1$ 之后，下降幅度明显减小。制图过程可由 FTIR 附加软件来完成，即将光谱输入程序之中，计算机即自动算出其本征值，便可得到本征值对数与组分数的关系图。如果光谱中噪声较大，无法直观判断组分数时，可采用计算“指示函数”的方法[28]。在组分数即真正的本征值这点，指示函数达极小值，之后，噪声误差使其略有上升。

（2）测定组分的纯光谱：因子分析法与最小二乘法相结合，可以用计算机描绘出混合物中组分的纯光谱[29-33]。图 4.9（a）显示了 4 组两组分混合物的光谱；图 4.9（b）为因子分析得出的组分光谱[34]。

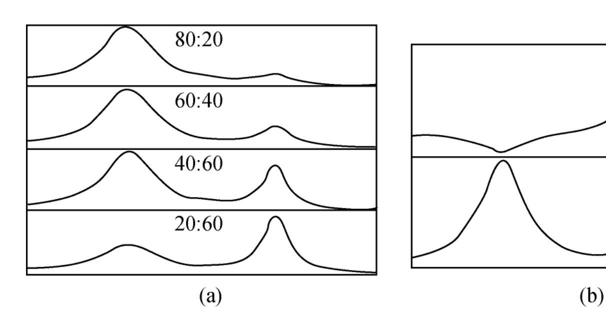


图 4.9 （a）4 组两组分混合物的光谱及（b）计算得出的组分光谱
（a）图中 4 组数值比分别指 4 组混合物中两种物质的摩尔比

4.3 高聚物的取向态结构及红外二向色性

当线型高分子充分伸展的时候，其长度为其宽度的几百、几千甚至几万倍，这种结构上悬殊的不对称性，使它们在某些情况下很容易沿某特定方向作占优势的平行排列，这就是取向。高聚物的取向现象包括分子链、链段以及结晶高聚物的晶片、晶带沿特定方向择优排列。取向态与结晶态虽然都与高分子的有序性有关，但是它们的有序程度不同。取向态是一维或二维在一定程度上的有序，而结晶态则是三维有序的。

对于未取向的高分子材料来说，其中链段是随机取向的，呈各向同性。而取向的高分子材料中，链段在某些方向上是择优取向的，材料呈各向异性。取向结果是高分子材料的力学性质、光学性质以及热性能等方面都发生了显著的变化。力学性能中，抗张强度及挠曲疲劳强度在取向方向上显著地增加，而在与取向方向相垂直的方向上则降低。取向高分子材料还发生了光的双折射现象，即在平行于取向方向和垂直于取向方向上的折射率出现了差别，一般用这两个折射率的差值，即 $\Delta n = n_{/\!/} - n_{\perp}$ 来表征材料的光学各向异性，称为双折射。通常取向还使材料的玻璃化转变温度升高，密度及结晶度也会升高，因而提高了高分子材料的使用温度。

非晶态高聚物有两类取向：整链取向和链段取向。链段取向可以通过单链的内旋转造成链段运动来完成，这种取向过程在高弹态下进行。整个分子链取向需要各链段的协同运动才能实现，这就只有当高聚物处于黏流态下才能进行。取向必须克服内部的黏滞阻力，需一定时间才能完成。取向过程是在外力场帮助下进行的分子有序化过程，而热运动却使分子趋向紊乱无序，即所谓解取向过程，这是一个自发过程。为了维持取向，可在取向后迅速降温，从黏流态降至玻璃化转

变温度之下，将分子和链段的运动“冻结”起来。

结晶高聚物的取向，除了其非晶区中可能发生链段取向与分子取向外，还可能发生晶粒的取向。在外力作用下，晶粒将沿外力方向作择优取向。结晶高聚物的取向态比非晶高聚物的取向态更为稳定，因为这种稳定是靠取向的晶粒来维持的。

取向程度的测量有多种测定方法，光学双折射法直接用两个互相垂直方向上折光率之差 Δn 作为衡量取向的指标。广角 X 射线散射法是根据拉伸过程中随取向度的增加，环形衍射变成圆弧并逐渐变短，最后成为衍射点的事实，以圆弧的长度的倒数作为微晶取向度的量度。偏振荧光法则只反映非晶区的取向度。红外二向色性法是根据取向试样存在红外吸收的各向异性来测量的，根据结晶谱带和非晶谱带的二向色性。可以分别确定晶区和非晶区的取向度。由于红外谱带反映了特定官能团的振动模式，因而各谱带的二向色性变化还能给出分子中官能团在取向方向的运动变化。所以，红外二向色性法测高聚物在外力作用下的取向过程有其独特的优点，下面将作较为详细的介绍。

4.3.1　红外二向色性的原理

图 4.10 为红外二向色性测量的基本原理的示意图。

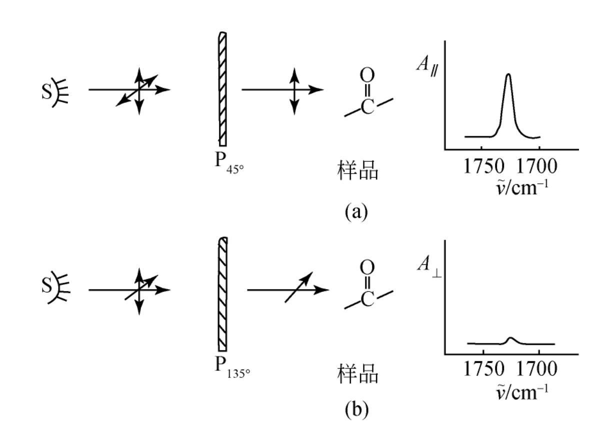


图 4.10　红外二向色性测量的基本原理的示意图

（a）偏振光电场与跃迁矩方向相平行；（b）偏振光电场与跃迁矩方向相垂直

当红外光源 S 发出的一束自然光经过 45°偏振器后，就成为其电矢量只有一个方向的红外偏振光。当这偏振光通过取向高聚物薄膜时，如样品中某个基团（如图 4.10 中的羰基）简正振动的偶极矩变化方向（即跃迁矩方向）与偏振光电场平行，则对应该振动模式的谱带（如图中的 1720 cm^{-1}）有最大的吸收强度。反之，当偏振器刻度旋转至 135°，偏振光电矢量方向与该振动模式的跃迁矩

方向垂直时，则这个简正振动不产生吸收。这种现象称为红外二向色性。对于偏振光来说，某简正振动谱带的吸收强度正比于（$\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{E}$）^{2}，其中 **M** 为跃迁矩，**E** 为入射光的电矢量。平行偏振光和垂直偏振光得到的谱带吸光度分别记作为 $n_{/\!/}$ 和 $n_{\perp}$，这两者之比 R 称为该谱带的二向色性比，即

$$R = \frac{A_{/\!/}}{A_{\perp}} \tag{4.33}$$

R 值可以从零（在平行方向没有吸收）到无穷大（在垂直方向没有吸收）之间变化。如果 R 值小于 1.0，通常称该谱带为垂直谱带；如果 R 值大于 1.0，则称为平行谱带。R 值主要由两个参数决定，即分子链沿拉伸方向的取向程度以及跃迁矩方向和链轴之间的角度 α。在大多数情况下，观察到的 R 值在 0.01 到 1.0 之间。

4.3.2　取向函数和二向色性比

最简单的单轴取向的高聚物模型是假设所有的分子链都沿拉伸方向取向，对应某简正振动的跃迁矩 **M** 应位于一个圆锥上（见图 4.11），这个圆锥以拉伸方向为轴，半角为 α。

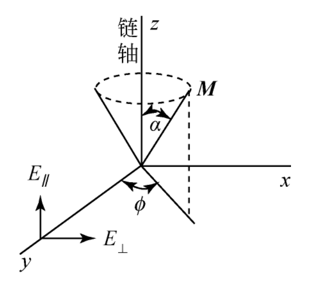


图 4.11　在理想的单轴取向的高聚物样品中跃迁矩的分布

图中 y 轴为拉伸方向，也即分子链轴方向。平面偏振光沿 z 轴入射，使其电矢量方向分别平行于 y 轴（$E_{/\!/}$）和 x 轴（$E_{\perp}$）。由于吸收强度正比于电矢量和跃迁矩矢量点积的平方，因此二向色性比可由式（4.34）得到：

$$R_0 = \frac{A_{/\!/}}{A_{\perp}} = \frac{\dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_0^{2x}\cos^2\alpha\mathrm{d}\phi}{\dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_0^{2x}\sin^2\alpha\sin^2\phi\mathrm{d}\phi} = 2\cot^2\alpha \tag{4.34}$$

式中：α 为跃迁矩和分子链轴所成的角度。当 α 为 54°44′时，$R_0 = 1$，即谱带没有显示出二向色性。

实际上，分子链的取向是不完全的，因而要引用取向函数 f 来表示分子链取向的程度。它的定义是：假设在高聚物中有 f 分数的分子链是完全取向的，剩余

的（1 − f）分数是任意分布的，计算出二向色性比为

$$R = \frac{f\cos^2\alpha + \frac{1}{3}(1-f)}{\frac{1}{2}f\sin^2\alpha + \frac{1}{3}(1-f)} \tag{4.35}$$

式（4.35）也可写成另一种形式：

$$f = \frac{R-1}{R+2} \times \frac{2}{3\cos^2\alpha - 1} = \frac{(R-1)(R_0+2)}{(R+2)(R_0-1)} \tag{4.36}$$

式中：R 是测量的谱带的二向色性比。R_0 为全取向时的二向色性比，由式（4.34）所定义。

分子链的不完全取向，也可以用假设所有分子链都和拉伸方向成 β 角来表示。此时谱带的跃迁矩将位于一个半角为 α 的圆锥上，而这个圆锥的轴即高分子链轴，自身又位于另一个半角为 β、以拉伸方向为轴的圆锥上。

在这种情况下，取向函数 f 也可以用 $\langle\cos^2\beta\rangle$ 来表示[35]：

$$f = \frac{3\langle\cos^2\beta\rangle - 1}{2} \tag{4.37}$$

因此，如果跃迁矩相对于链轴的方向是已知的，则链段的平均取向可以从测量相应谱带的二向色性比得到。一般来说，通过测量结晶谱带和非晶谱带的二向色性比，可以分别计算晶区和非晶区的取向函数。

4.3.3　取向度的测量及聚合物形变研究

单轴取向样品中，分子链的取向在垂直于单轴样品（如纤维）的各个方向上是相同的，只要测量平行于拉伸方向和垂直于拉伸方向的谱带的二向色性比就可以了。对于一般的单向拉伸的薄膜，有时也仅测量两个方向的吸光度 A_y（拉伸方向）和 A_x（薄膜横向），以计算薄膜的取向度。下面以聚丙烯纤维为例说明取向度的测量方法[36]。

聚丙烯纤维在不同的温度下，以 100m/min 的变形速度等速拉伸至不同的拉伸度（λ），测量在 1300 ~ 700cm^{-1} 区域的红外光谱。已知位于 998cm^{-1} 的谱带是结晶谱带，显示出很强的平行二向色性，可用来测量聚丙烯晶区的取向。位于 1256cm^{-1} 的谱带是由于晶区和非晶区两者的贡献所形成的，可用来测量聚丙烯的平均取向，它也是平行谱带。

为了分析高聚物的取向状况，可以直接测量一些特定谱带的二向色性比 R，然后对拉伸度 λ 作图。由于 998cm^{-1} 和 1256cm^{-1} 谱带为平行谱带，故对于未取向的样品，$R = 1$；对于理想的完全取向样品，$R = \infty$。人们更经常使用（$R - 1$）/（$R + 2$）来衡量分子的取向，它的值在 0 ~ 1 变化。（$R - 1$）/（$R + 2$）值随着拉伸

温度的升高而增大，这一结果与从 X 射线衍射分析以及光学双折射测量所得到的数据相符。

由上述方法测量的仅是相对值，为了转换为通用的表达值，也就是取向函数，还须测量谱带跃迁矩和链轴之间的夹角 α。根据式（4.36），得

$$f = \frac{R-1}{R+2} \times \frac{2}{2\cos^2\alpha - 1}$$

式中的取向函数 f 若在晶区，可用 X 射线衍射法测量；若在非晶区，采用双折射方法测量[37]。

用偏振红外光谱法对若干高聚物进行取向测量时经常选用的谱带列于表 4.1 中。

表 4.1　对若干高聚物进行取向测量选用的谱带

高聚物	选用谱带/cm^{-1}	参考文献①
聚乙烯	731（晶区），720（平均） 1473（晶区），1463（平均）	[42] [45]
聚丙烯	990（晶区），1256（平均） 998，941（晶区），975（平均）	[43] [46]，[75]
聚丙烯腈	2241（侧基），1452，2940（主链）	[47]
尼龙 6	963（晶区），1130（平均）	[48]
聚对苯二甲酸二乙酯	795，875（平均） 972（反式，晶区），898（左右式，非晶区） 1340，1470（晶区） 1370，1580（非晶区）	

①表中介绍的内容在后续的正文中均有更详细的介绍，故表中参考文献序号未按由小到大的顺序编排，而是提前给出后续详细介绍时给出的文献编号。特此说明。

Koenig 等使用红外二向色性研究了单向拉伸的聚丙烯腈薄膜，分别测量 C≡N 伸缩振动谱带（2241cm^{-1}）和 CH_2 变形振动谱带（1452cm^{-1}）的二向色性行为[38]。前者是和侧基的取向行为有关的，后者可用来表征高聚物分子链的取向。测量结果如图 4.12 所示。由图中可以看出，在较高拉伸度（$\lambda=3$）时，C≡N 和 CH_2 更倾向于沿垂直于薄膜或链轴方向排列。而 2241cm^{-1} 谱带的 A_x/A_y 值要比 1452cm^{-1} 谱带的大，这说明 C≡N 的排列比分子链轴有更高的有序性[39]。

由于 FTIR 可以迅速测定光谱，因而可以跟踪高聚物样品受力变形过程。图 4.13 为聚乙烯薄膜两种 CH_2 摇摆振动谱带的二向色性和拉伸强度与形变及时间的关系图。

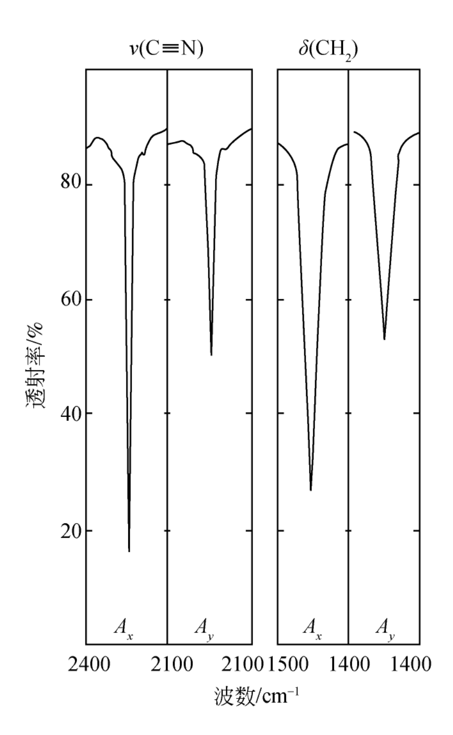


图 4. 12　3 倍拉伸的聚丙烯腈的 C≡N 及 CH_2 吸收谱带的红外二向色性

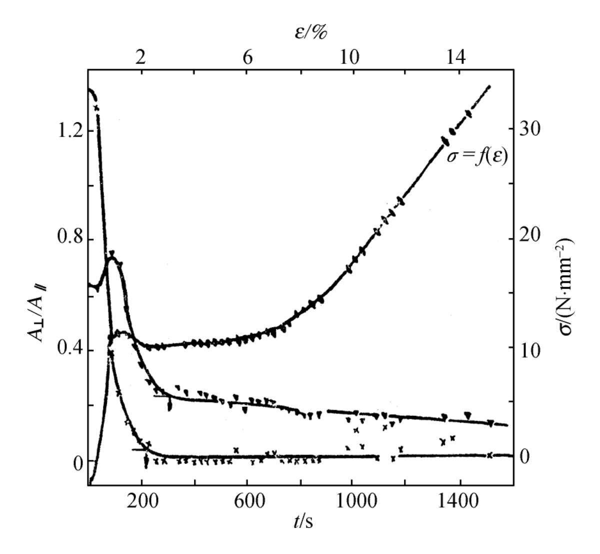


图 4. 13　二向色性和拉伸强度与形变及时间的关系

× CH_2 摇摆振动 731cm^{-1}谱带；▼ CH_2 摇摆振动 720cm^{-1}谱带；●形变-应力曲线 $\sigma = f(\varepsilon)$

由图可知，730cm^{-1}谱带在形变初期即迅速改变取向；而 720cm^{-1}谱带在开始时变化不大，但经过“瓶颈过程”后，即迅速改变取向。在拉伸形变 $\varepsilon=1\sim3$ 时，通过链旋转，两个振动的跃迁矩都取向于垂直于拉伸方向。此时 $A_{\perp}/A_{/\!/}\ll 1$，而 730cm^{-1}谱带呈现更加垂直的二向色性。在形变 $\varepsilon>3$ 时，两个振动取向均呈稳定状态。

Cooper 等利用红外二向色性研究了聚氨酯弹性体的形变与取向的关系，得到了关于聚氨酯形态、形变等重要信息[40]。

4.3.4　多肽的红外二向色性

在多肽的红外光谱研究中，使用偏振法可以有效地区分不同构象的异构体[41,42]。多肽具有如下的结构形式：

$$X\!\left[CHR—RO—NH\right]_n Y$$

式中：X 和 Y 为端基；R 是各种结构的侧链。构象之间的转换会引起对应红外光谱谱带二向色性行为的变化。其中取向变化比较明显的主要是酰胺基团，与其相应的谱带如酰胺Ⅰ谱带（C ═O 伸缩振动吸收峰）和酰胺Ⅱ谱带（C—N 伸缩振动和 N—H 变形振动吸收峰）的二向色性变化较显著。α 型的多肽是折叠的螺旋构象，分子中的 C ═O 和 N—H 基团大体上与螺旋轴相平行。而 β 型多肽是伸展的平面曲折链构象，其 C ═O 和 N—H 基团与链轴相垂直，如图 4. 14 所示。因

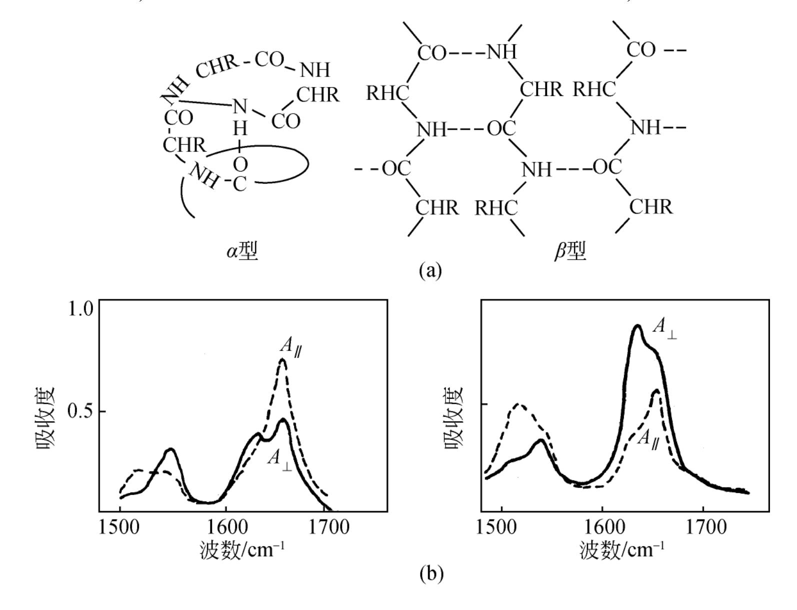


图 4. 14　（a）多肽分子的构象和（b）聚（1-氨基丙酸）薄膜的偏振红外光谱

（b）中左图和右图分别对应 α 型多肽和 β 型多肽

此，这两种异构体的酰胺Ⅰ和酰胺Ⅱ谱带具有不同的二向色性。

图 4.14 是聚（1-氨基丙酸）薄膜的偏振红外光谱。从图中可以清楚地看到 α 型多肽的酰胺Ⅰ谱带为平行谱带，而 β 型的为垂直谱带；α 型多肽的酰胺Ⅱ谱带为垂直谱带，而 β 型的为平行谱带。同时，两种构象的谱带位置不同，α 型多肽的酰胺Ⅰ和酰胺Ⅱ谱带分别在 $1650cm^{-1}$ 和 $1545cm^{-1}$，而 β 型的分别在 $1632cm^{-1}$ 和 $1530cm^{-1}$。

4.3.5　取向的三向色性（Trichroic）测量

许多聚合物的取向，具有三维的特性，因而需要得到一个结构因素，即结构吸光度 A_0。

$$A_0 = \frac{1}{3}(A_x + A_y + A_z) \tag{4.38}$$

在单向或双向拉伸的高聚物薄膜样品中，分子链或晶粒沿 x 轴（横向）和 z 轴（厚度方向）的取向是不同的。为了充分表征高聚物的取向类型和程度，一般需要分别测量谱带在三个方向上的分量对结构吸光度的比，即求出 A_y/A_0，A_x/A_0，A_z/A_0。Koenig 等介绍了测量方法[43]。

4.3.6　动态红外线性二向色性

动态力学性质或动态黏弹性是表征聚合物流变力学性能的重要方法。在进行动态力学分析时，对样品施行一振幅不大的周期振荡形变，应力及应变都是时间的函数。动态力学分析可以同时测定应力响应的弹性及黏性成分。正弦应变 $\varepsilon(t)$ 可表达为

$$\varepsilon(t) = \varepsilon + \varepsilon'\sin\bar{\omega}t \tag{4.39}$$

式中：ε 为静态应变；ε' 为应变系数；$\bar{\omega}$ 为频率；t 为时间。相应于应变的应力 $\sigma(t)$ 也可表达为时间的函数：

$$\sigma(t) = \sigma + \sigma'\sin(\bar{\omega} + \sigma) \tag{4.40}$$

式中：σ 为损耗角。动态应力响应 $\sigma(t)$ 可表达为两个部分，即与应变 $\varepsilon(t)$ 同相位及相位差 $\pi/2$ 两部分：

$$\sigma(t) = E'\varepsilon'\sin\bar{\omega}t + E''\varepsilon'\cos\bar{\omega}t \tag{4.41}$$

式中：系数 E' 和 E'' 分别是应力的同相位及 90° 相位差的部分，分别称为贮存模量和损耗模量。它们与损耗角 δ（即应力变化比应变领先的相位角）及动态应力和应变的幅度有关：

$$E' = \left(\frac{\sigma'}{\varepsilon'}\right)\cos\delta \tag{4.42}$$

$$E'' = \left(\frac{\sigma'}{\varepsilon'}\right)\sin\delta \tag{4.43}$$

贮存模量 E' 表示应变作用下能量在试样中的贮存，而损耗模量表示将能量发散转成热量的能力。损耗及贮存能量之比，称之为力学发散因子。

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} \tag{4.44}$$

$\tan\delta$ 是表征材料黏弹状态的指数，因为设立一套新的力学能量发散方程往往引起 $\tan\delta$ 的变化，因而可用它来检测高聚物的多种转变现象[44]。

为了跟踪动态的分子结构变化，近年来出现了动态红外线性二向色性研究。动态红外线性二向色性简称为 DIRLD。测定 DIRLD 时，须将色散型红外光谱仪与动态力学分析仪相连接，并加上光弹调制器，使偏振光的平面可以进行相应于应变方向垂直和平行的交替变化[45]。类似于应力响应，二向色性信号 $\Delta A(t)$ 是时间的函数，可以写成

$$\Delta A(t) = \Delta A_0 + \Delta A'\sin(\bar{\omega}t + \beta) \tag{4.45}$$

因为分子取向也是一个速度函数，因此光学相损耗角 β 存在于动态二向色性及应变信号之间。

类似于动态损耗，动态二向色性可分解为正交的两个组分：

$$\Delta A(t) = \Delta A'\sin\bar{\omega}t + \Delta A''\sin\bar{\omega}t \tag{4.46}$$

式中：$\Delta A'$ 和 $\Delta A''$ 分别为动态红外线性二向色性的同相光谱及 90°相位差光谱。这两个正交光谱与振幅、ΔA 及损耗角 β 有如下关系：

$$\Delta A' = \Delta A\cos\beta \tag{4.47}$$

$$\Delta A'' = \Delta A\sin\beta \tag{4.48}$$

同相光谱正比于瞬间应变的程度。相位差光谱代表正比于应变速度的重新取向成分。因而，二色发散因子可以写成

$$\tan\beta = \frac{\Delta A''}{\Delta A'} \tag{4.49}$$

由于 $\Delta A'$ 及 $\Delta A''$ 是频率的函数，因而就可以比较特征官能团之间的响应以及对宏观应变信号的响应。

图 4.15 是无规聚苯乙烯薄膜在 1425～1525cm^{-1} 的动态红外线性二向色性光谱（$\Delta A'$ 及 $\Delta A''$）及吸收光谱。动态红外线性二向色性的差别可用同相及 90°相位差的光谱 $\Delta A'$ 及 $\Delta A''$ 来表示。同相光谱表示与动态的应变同时发生的取向，由应变程度来决定。90°相位差光谱表示与动态应变相位相差 π/2 的运动，是由应变速度来决定的。当同相光谱与 90°相位差光谱形状不一致时，说明测定的谱带的取向速度不一致。例如图 4.15 中 1490cm^{-1} 谱带归属于芳环与芳环上 CH 变形振动的偶合振动，在 $\Delta A''$ 谱中 1490cm^{-1} 谱带有明显的信号及频率位移，而其余谱带

均为同相，说明应变过程中，部分芳环与聚合物主链对应变的响应速度是不一样的[45,46]。

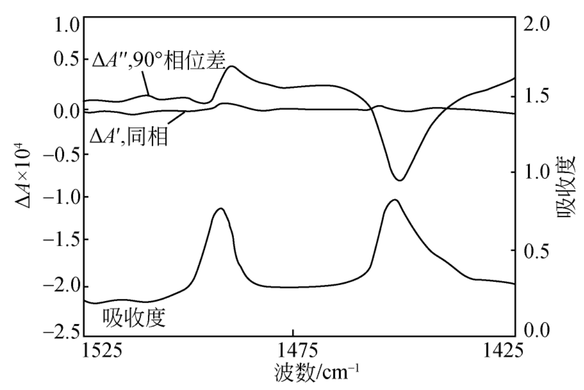


图 4.15　无规聚苯乙烯薄膜动态红外线性二向色性光谱（$\Delta A'$及 $\Delta A''$）及吸收光谱

4.4　高聚物样品的表/界面结构分析方法

聚合物的表面结构及复合材料的界面结构研究，对于工程材料、黏合及涂料工业都有重要的意义。近十几年来迅速发展起来的光谱技术，使这项研究可以普及到许多实验室进行。其中 X 射线光电子能谱（XPS 或称为 ESCA）、俄歇电子能谱（AES）、离子散射光谱（ISS）、穆斯堡尔谱等光谱技术可提供表面的原子状态和近程结构的信息[35]；红外光谱、拉曼光谱、低能电子非弹性散射（LEIES）等振动光谱技术，则可提供表面分子结构、分子排列方式及取向的信息。尤其是傅里叶变换红外光谱仪已具备足够的灵敏度和较高的选择性，操作简单、制样方便，可以用来研究高聚物表/界面的结构及化学反应。根据样品的外形、透光性等特点及所需得到的信息范围，FTIR 具备透射、发射、漫反射、全反射、反射吸收、光声等多种不同的表面分析技术。本节拟介绍近几年来 FTIR 表面技术在聚合物表/界面结构研究中的发展情况，并讨论各种方法的适用范围。

为了有助于理解红外光谱表/界面技术的基本原理，特将光在表/界面上的行为综合绘成图 4.16[47]。

光照射到空气与另一介质的表/界面时，如果入射角为 90°，则全部透过表/界面；如果入射角 θ 小于临界角 θ_c，则部分反射；如果入射角 θ 大于临界角 θ_c，则全部反射。临界角是两种介质的折射率的函数：

$$\sin\theta_c = \frac{n_2}{n_1} \tag{4.50}$$

根据光在表/界面的行为及样品的特点，FTIR 提供了各种相应的表/界面分

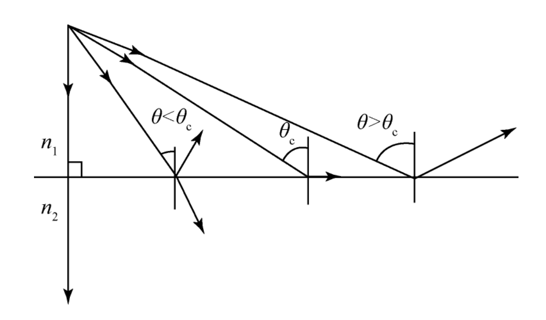


图 4.16 入射角（θ）及折射率（n_1, n_2）对光在表/界面上行为的影响

θ_c 为临界角；$\sin\theta_c = n_2/n_1$

析技术，如图 4.17 所示。图中所示的几种常用的表面分析技术具有各自的特点及适用范围，下面将分别进行较为详细的介绍。

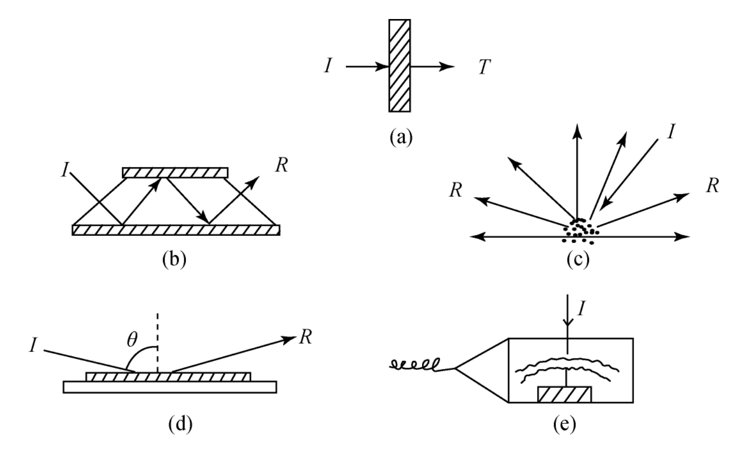


图 4.17 几种常用的 FTIR 表/界面分析技术示意图

（a）透射；（b）衰减全反射；（c）漫反射；（d）反射吸收；（e）光声光谱

4.4.1 透射光谱与光谱差减

对于透明的样品，透射光谱仍然是最常用的表征技术。为了消除样品本体的贡献，可以用 FTIR 的程序进行光谱差减。Ishida 将此项技术应用于研究硅烷偶联剂及其在硅石界面上发生的化学反应的产物。尽管二氧化硅对红外光有强烈的吸收，而参加界面反应的分子数又极少，但差减谱仍然显示了反应前后结构的差别。由于加热前后的硅石、偶联剂数量都没有改变，光谱似乎没有区别，但差减谱中的负峰清楚地表明了硅石表面的 SiOH（971 cm^{-1}）与偶联剂的 SiOH（830 cm^{-1}）已经参加了反应。正的吸收峰（1170 cm^{-1}和 1080 cm^{-1}）显示了界

面上的 Si—O—Si 键，从而证实了偶联剂与硅石之间存在着化学键合[48,49]。

4.4.2　衰减全反射

衰减全反射（attenuated total reflection，ATR）光谱也被称为衰减内反射（attenuated internal reflection）光谱。它的发现可追溯到约 200 年前牛顿的研究。当一个低折光指数介质与一个高折光指数介质接触时，在低折光指数介质中存在一个渐消失场（evanescent field），在高折光指数介质中传播的光发生衰减全反射。直到 20 世纪 60 年代初期，Harrick 和 Fahrenfort 的开创性工作，才使这种现象被应用到吸收光谱的研究之中。FTIR 有很高的信噪比和使用微机处理数据的灵活性，与 ATR 结合使用，在表面结构的定性及定量研究中发挥了重要作用。很多高分子材料如橡胶制品、纤维、纺织品和涂层等，用一般透射法测量往往很困难，但使用 FTIR 及 ATR 技术却可以很方便地测绘其红外光谱。

1. 衰减全反射光谱法的原理

衰减全反射光谱法的原理如图 4.18 所示。红外辐射经过棱镜投射到样品表面，当光线的入射角 θ 比临界角 θ_c 大时，光线完全被反射，产生全反射现象，这里棱镜材料的折射率 n_1 大于样品折射率 n_2。实际上，光线并不是在样品表面被直接反射回来，而是贯穿到样品表面内一定深度后，再返回表面。如果样品在入射光的频率范围内有吸收，则反射光的强度在被吸收的频率位置减弱，因而就产生和普通透射吸收相似的现象，所得光谱就称为衰减全反射光谱。

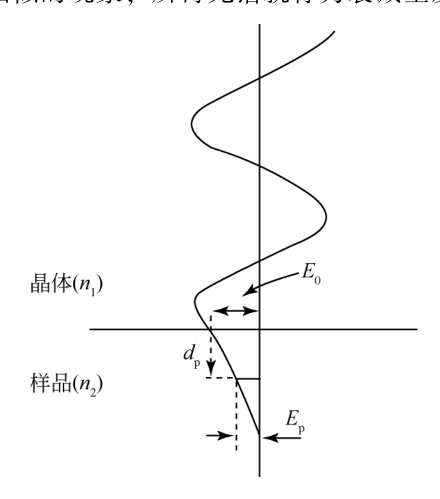


图 4.18　衰减全反射表面驻波图案

E_0 是光波在表面的振幅；E_p 是穿透深度为 d_p 的振幅

衰减全反射光谱中谱带的强度取决于样品本身的吸收性质及光线在样品表面的反射次数和穿透到样品内的深度，穿透愈深，吸收愈强。穿透深度 d_p 定义为光的电场强度下降到表面值的 e^{-1}时所穿透的距离，如图 4.18 所示。

穿透深度可以从理论上推算出来，即

$$d_p = \frac{\lambda_1}{2\pi[\sin^2\theta - (n_2/n_1)^2]^{1/2}} \tag{4.51}$$

式中：n_2 及 n_1 分别为样品及棱镜晶体的折射率；θ 为入射角（光线与法线之间的夹角）；λ_1 是光在棱镜晶体中的波长（$\lambda_1 = \lambda/n_1$）。由式（4.51）可知，穿透深度随波长的增大而加深，因而 ATR 光谱与透射光谱的形状区别在于：ATR 光谱在高波数区域谱带强度较弱，随着波数的减少（波长增加），谱带强度呈线性上升。对于 $n_1 = 2.36$（KRS-5 晶体）的棱镜晶体，若 $n_2 = 1.5$，$\theta = 45°$，入射光 $\lambda = 10\mu m$（1000 cm^{-1}），穿透深度 $d_p = 1.16\mu m$；若入射光波长 $\lambda = 25\mu m$（400 cm^{-1}），则 $d_p = 2.19\mu m$。

2. *ATR 要考虑的因素*

为了获得一张合格的 ATR 光谱，在试验时必须考虑到几个因素。首先是要求样品与棱镜晶体板之间有良好的光学接触。为了提高灵敏度，可以增加反射次数。根据这种要求，发展成多次衰减全反射装置，如图 4.17（b）所示，这里使用一个梯形或平行四边形晶体板来代替三角形的棱镜作为衰减全反射元件。ATR 晶体板有 KRS-5（$n_1 = 2.36$），Ge（$n_1 = 4$），Si（$n_1 = 3.5$），AgCl（$n_1 = 2.0$）等种类。晶体板的边角一般与光线入射角相等，常用的 ATR 边角有 30°，45°，60°等几种。用 ATR 技术测定聚合物表面光谱时，一般将两片聚合物样品贴在晶体板的两侧。选用的晶体板的角度越小，贯穿深度越深。例如将聚丙烯薄膜表面涂上一层肥皂液，用 30°和 60°两种不同边角的晶体板做 ATR 光谱试验，得到的谱图如图 4.19 所示。图中 1400 cm^{-1}附近的谱带是聚丙烯的振动吸收，其中 1386 cm^{-1}谱带为其特征谱带。比较（a），（b）两张光谱，观察聚丙烯 1386 cm^{-1}谱带及肥皂靠近1580 cm^{-1}处谱带的相对高度，可以看出，当入射角为 30°时，贯穿深度较大，在得到肥皂的光谱的同时，也得到较强的聚丙烯的吸收谱带。但入射角为 60°时，光线穿透较浅，主要得到肥皂的光谱，聚丙烯的谱带明显变弱。

在研究高聚物薄膜老化和拉伸取向时，因为衰减全反射技术可以改变光线的穿透深度，所以可了解材料从表面到内部的结构变化情况。例如用 ATR 研究聚丙烯的光氧化降解机理时，分别使用 KRS-5 晶体和 Ge 衰减全反射元件，入射角分别为 45°和 60°(对 KRS-5)及 30°和 45°(对 Ge)时，其穿透深度顺序是 KRS-5(45°) > KRS-5(60°) > Ge(30°) > Ge(45°)。聚丙烯光氧化降解主要产生—C═O

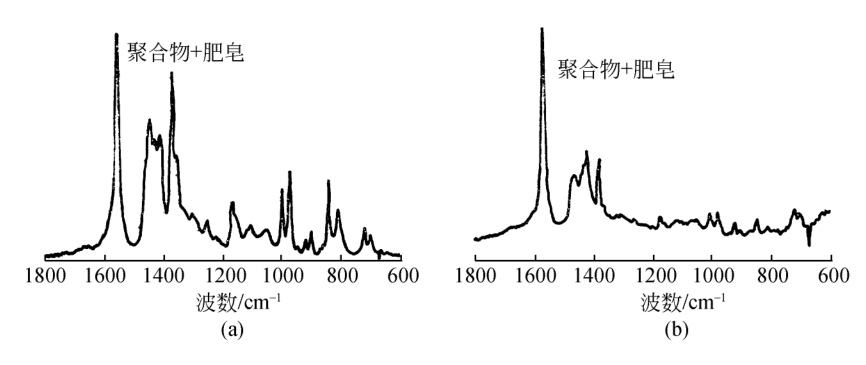


图 4.19　聚丙烯-肥皂的 ATR 光谱

（a）入射角为 30°；（b）入射角为 60°

和—C—O—OH 基团，分别在 1715cm^{-1}和 3400cm^{-1}有吸收。用不同穿透深度测量这两条谱带强度的变化，证明聚丙烯光氧化降解主要是在薄膜表面深度不足 1μm 处发生的[50]，如图 4.20 所示。

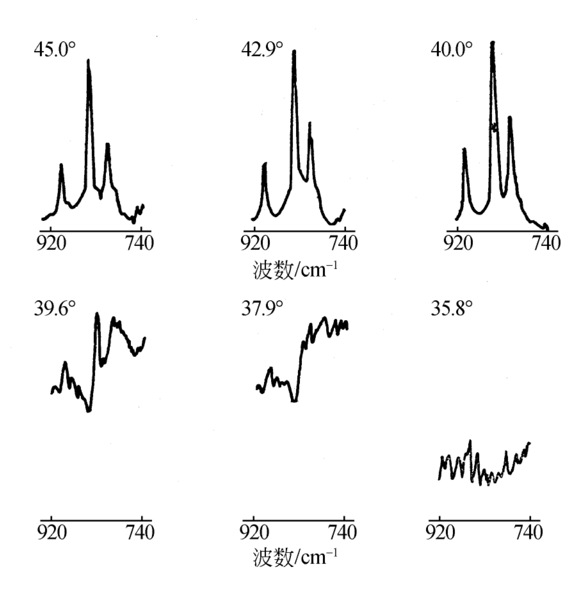


图 4.20　入射角分别为 45.0°，42.9°，40.0°，39.6°，37.9°和 35.8°时，聚丙烯在 KRS-5 上的 ATR 谱

3. ATR 的应用

ATR 的应用如下：

（1）光学常数的确定。样品的折射率 n_2 可直接用 ATR 技术来测定，即用不同的入射角测定光谱，从 ATR 谱上发现 θ_c，再用 $\sin\theta_c = n_2/n_1$ 计算出 n_2。例如聚

丙烯在 KRS-5 上的 ATR 谱中，当入射角由 40.0°变为 39.6°时，正常的吸收谱带变为折光指数发散的光谱，谱带的轮廓发生了畸变，因而可判定 θ_c 在 40.0° ~ 39.6°，从而可算出聚丙烯的折射率为 1.517[51]。同样，用 ATR 技术可以测量液体光学常数[52]。

（2）高聚物表面结构分析。把透射法和衰减全反射法结合起来，可以分别了解样品本体和表面的结构。

ATR 谱与透射谱还可用来研究高分子在应力作用下受破坏的程度和机理。图 4.21 为聚乙烯膜在真空状态下受 196MPa 应力作用 6h 后的红外 ATR 光谱及透射光谱图。

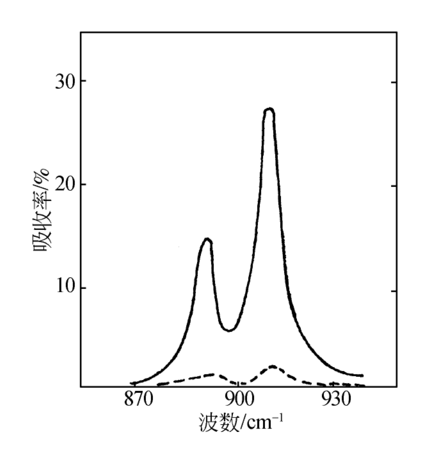
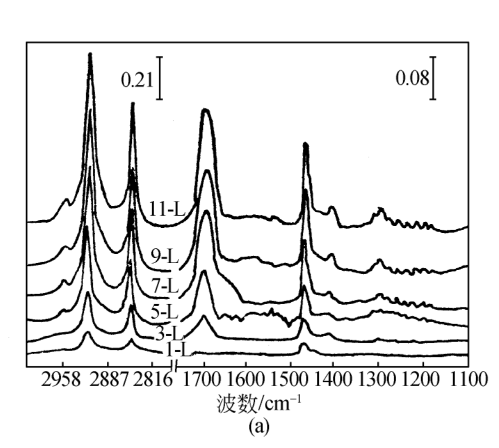


图 4.21　聚乙烯膜在真空下受 196MPa 应力作用 6h 后的光谱

实线：ATR 光谱；虚线：透射光谱

图中 890cm^{-1} 及 910cm^{-1} 两条谱带分别归属于—CH_2—CH_2—CH_2—CH ═CH_2 的端基 CH_2 的振动。这些官能团是聚乙烯受应力作用后部分链受破坏产生的。比较图 4.21 的 ATR 光谱及透射光谱，可以清楚地看出受破坏后产生的烯端基主要集中于聚乙烯膜的表面[53]。倘若试验在空气中进行，还能观察到 1710cm^{-1}，1735cm^{-1} 和 1742 cm^{-1} 谱带，分别对应于氧化老化后生成的酸、醛和酯官能团[53]。

Kimura 及梁映秋等首次用 ATR 技术成功地测定了 1 ~ 9 层硬脂酸 Langmuir Blodgett（LB）膜在 1800 ~ 900 cm^{-1} 及 3000 ~ 1100 cm^{-1} 区域的红外光谱，观察到 1 层和多层 LB 膜的分子结构区域[54,55]。一般红外光谱透射技术的灵敏度目前尚不足以测定厚度为单个分子层的 LB 膜。梁映秋等比较 1 ~ 11 层膜的 ATR 光谱与 3 ~ 11 层膜的透射光谱，通过谱带强度的相对变化，得到了 LB 膜分子排列的重要信息[55]。图 4.22 为硬脂酸 LB 膜的 ATR 红外（FTIR-ATR）光谱及红外透射（FTIR-T）光谱。



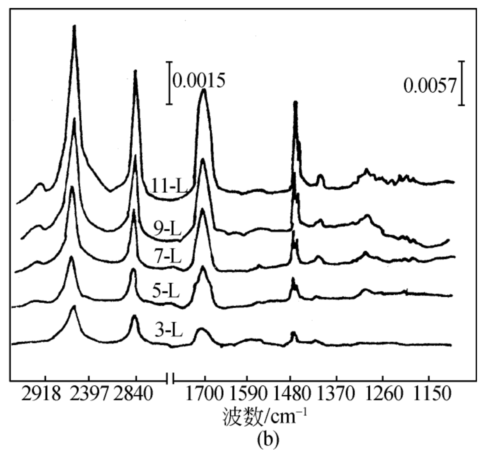


图 4.22　硬脂酸 LB 膜的 ATR 红外光谱及红外透射光谱图

（a）1，3，5，7，9，11 层硬脂酸 LB 膜的 ATR 红外光谱；

（b）3，5，7，9，11 层硬脂酸 LB 膜的红外透射光谱；

0.21，0.08，0.0015，0.0057 指相对吸收度

图中 ATR 红外光谱及红外透射光谱基本上一致地展现了硬脂酸分子［$CH_3(CH_2)_{16}COOH$］的主要振动谱带，其中 2918cm^{-1}和 2848 cm^{-1}分别为 CH_2 的反对称与对称伸缩振动谱带，1700 cm^{-1}附近为 C ═O 的伸缩振动谱带，1470 cm^{-1}为 CH_2 的剪式振动谱带，1400 ~ 1180 cm^{-1}区域出现一系列长链脂特有的 CH_2 面外摇摆偶合振动谱带。第一层硬脂酸 LB 膜的 OH 被吸附于载片上，其他各层 OH 间通过氢键形成二聚体，所以在 3400 cm^{-1}附近亦观察不到 OH 的振动吸收。图中第一层分子 LB 膜未观察到 OH 及 C ═O 伸缩振动，表明第一层分子 C ═O 及 OH 官能团与载片表面呈平行排列，根据谱图的变化，可以推出硬脂酸 LB 膜的局部结构如图 4.23 所示[55]。

（3）表面吸附研究。用 ATR 研究聚合物表面吸附物有三种方法：①吸附材料预先与被吸附物平衡，然后将吸附材料表面与晶体板接触，从光谱上确定被吸附物的结构及其与吸附材料之间的相互作用；②吸附材料在晶体板上成一薄膜，其厚度 $< d_p$，外面是流动的或静止状态的被吸附的溶液，进行平衡或现场测量；③用吸附材料做成晶体板，处于静止或流动的被吸附环境中，进行测量。

ATR 用于表面吸附的研究在生物材料方面得到了成功的运用，这是一个很活跃的领域。这些研究的目的主要是为了发展作为活体移植的材料，通过观察候选材料与不同蛋白质和血液的作用来获得与体液的相容性[56]。

（4）聚合物表面取向的研究。在单向或双向拉伸的高聚物薄膜样品中，分子链或晶粒沿拉伸方向、厚度方向及横向的取向是不同的，且在表面的取向与整

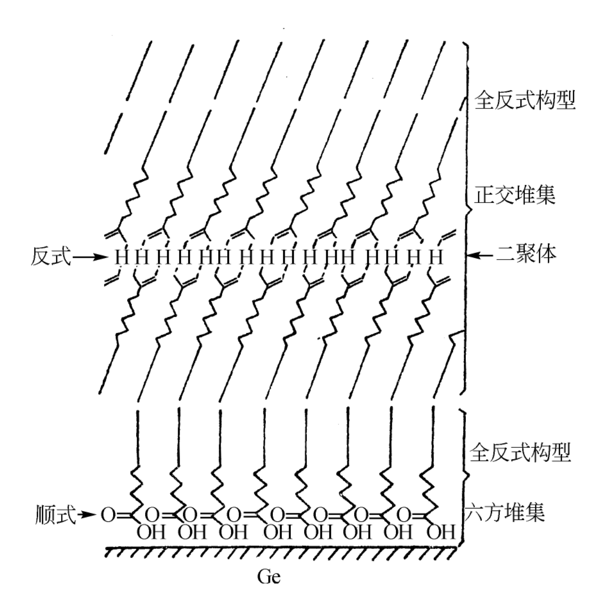


图 4.23　硬脂酸 LB 膜的局部结构

个本体的取向也可能不一样。由 FTIR-ATR 二向色性研究可以得到薄膜表面的三维取向以及取向的梯度分布等信息[57]。

对于薄膜表面取向的测量，还可以采用光声光谱。这将在 4.4.5 节中作详细介绍，并与 ATR 测量结果进行比较。

衰减全反射法由于操作简便、灵敏度高等优点，已在高聚物表面结构研究中得到广泛应用。此外，由于水的衰减系数很小，因而可用 ATR 测量表面含水的样品，这是在各种红外光谱技术中最为独特的优点，因为水在其他红外分析方法中都有十分强烈的吸收。ATR 的缺点在于它要求样品与晶体板有良好的光学贴合。

4.4.3　漫反射红外光谱

对于固体粉末样品，以前一般采用 KBr 压片进行透射红外光谱的测定。但有些样品在此制样过程中会出现晶体结构、表面性质的变化，还可能同 K^+，Br^- 发生离子交换；再者，有些高分子样品如橡胶、纤维等难以在 KBr 中分散均匀；有时虽可用溶液法来测量红外光谱，但难以找到合适的溶剂，而且溶液法也无法得出表面结构。衰减全反射法可以进行粉末样品表面结构研究，但难以达到样品与晶体板的良好的光学贴合。因此，要寻求新的方法进行固体粉末（特别是粉末表面结构）的红外光谱测定。

在最近十几年中，在红外光谱研究中出现了三种直接测定粉末样品的新方

法，即漫反射光谱（diffuse reflection spectroscopy，DRS）、光声光谱（photoacoustic spectroscopy）和发射光谱（emission spectroscopy）法。由于傅里叶变换可以提高信噪比，解决了信号强度不足的问题，因而通过漫反射技术已在许多领域取得了重要研究成果。

1. 漫反射光谱法的基本原理

当一束光照射到一个不平整的固体表面时，将产生两种反射，一种是通常的镜面反射，其入射角和反射角相等；另一种即为漫反射，指的是光照射到固体表面上以不同方向和角度进行反射、折射和散射，物质吸收其中一部分光，最后从原表面射出的光线，其方向和角度是任意的。

漫反射光谱的强度不能直接测定，需要以一个在该区域内没有吸收峰的物质作基准物，通常在红外区选用的是碱金属卤化物，如 KBr。

Kubelka-Munk 漫反射理论虽有其近似性[58]，但现已被广泛接受和应用。他们定义 R_∞ 为样品的漫反射强度同基准物的漫反射强度的比，R_∞ 的值和摩尔吸收系数 k、散射系数 S 有下列关系：

$$f(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2/2R_\infty = k/S \tag{4.52}$$

一般把 $f(R_\infty)$ 称为 K-M 函数，即漫反射光谱。

其中，k 和物质的摩尔吸光系数 ε 以及浓度 c 有以下的关系：

$$k = 2.303\varepsilon c \tag{4.53}$$

将式（4.53）代入式（4.52），就可得到 $f(R_\infty)$ 与浓度的关系：

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{2.303\varepsilon c}{S} = k'c \tag{4.54}$$

在一定的实验条件下，ε 和 S 均为常数，这样 $f(R_\infty)$ 与浓度 c 之间就呈线性关系。

有时在样品浓度过高时，$f(R_\infty)$-c 之间的关系会偏离直线，一般认为这是由于那些没有进入样品的镜面反射光被收集入检测器而造成的。由于大量的分散物质颗粒很小，可以认为这部分的光强度在一定实验条件下保持不变，对 R_∞ 的影响视为常数，记作 k^*。

定义修正漫反射率 $R'_\infty = (R_\infty - k^*)/(1 - k^*)$，那么修正的 K-M 函数 $f(R'_\infty)$ 为

$$f(R'_\infty) = (1 - R'_\infty)^2/2R'_\infty = k'c \tag{4.55}$$

通过 k^* 的选择可以得到 $f(R'_\infty)$-c 的线性关系。

2. 仪器装置

紫外、可见以及近红外区的 DRS 已应用得很广泛，在粉末、浑浊液体的研

究及食品助剂、水分等含量的测定上有应用；远红外的 DRS 技术在催化剂的研究等方面也应用广泛。

到 1978 年，Griffiths 等把 FTIR 同 DRS 相结合，设计了傅里叶变换漫反射红外装置，解决了 DRS 信噪比低的问题，使 DRS 技术向前大大跨进了一步，其光路图如图 4.24 所示。

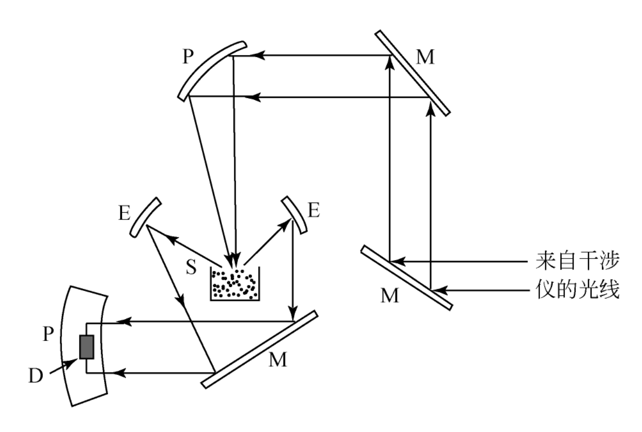


图 4.24　漫反射红外光谱法光路图

M—平面镜；P—抛物面镜；E—椭球面镜；S—样品；D—检测器

从干涉仪来的平行光经反射镜 P 聚焦到样品池 S 上，经粉末样品及 KBr 反射后，由两片椭球形光学镜收集，送至检测器 D。目前进行 FTIR 漫反射实验时，通常用 MCT（汞 - 镉 - 碲）检测器。MCT 检测器具有较高的灵敏度，但需有液氮加以冷却，在低温下工作。调节 MCT 检测器中镉的含量可以改变 MCT 检测器的响应范围，故有几种型号 MCT 检测器供选用。尽管如此，在 400 cm^{-1} 以下的谱带无法由 MCT 检测，只能用灵敏度稍低的 TGS（triglycine sulfate，硫酸三甘氨酸酯）检测器检测。

操作 DRS 时，先收集溴化钾粉末的单光束漫反射光谱，再把样品与溴化钾相混，或把样品放置在溴化钾粉末之上，收集其单光束反射光谱，然后将两者相除，再经 K-M 方程转换便可得到样品浓度与光谱强度有线性关系的漫反射光谱。

从漫反射装置图可以看出，DRS 特别适用于表面不规整、不透明的固体样品的研究，比如煤、水泥等[59]。吸附在氧化硅、玻璃纤维等填料表面的偶联剂的结构形态[60]，橡胶帘线表面涂层的化学反应[61]等，都可以用漫反射技术得出满意的结果。

3. 影响 DRS 的因素

粒子的大小与表面 DRS 光谱的强度及峰形有一定的关系。Griffiths 对 KCl 的

颗粒大小与漫反射图的关系作了系统的研究，发现在高波数与颗粒较小时，出现较强的反射强度，如图 4. 25 所示[62]。同时还发现：对于有机物样品，粒径的不同还可能导致峰宽、强度的变化，如图 4. 26 所示[62]。

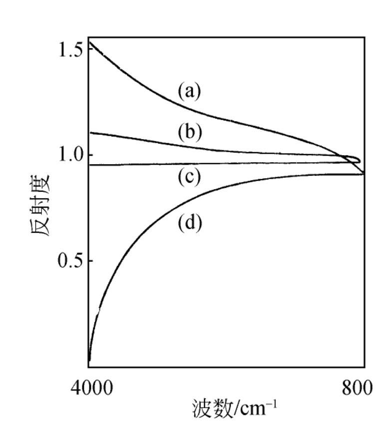


图 4. 25　不同粒径的 KCl 的漫反射光谱

（a）$d<10\mu m$；（b）$10\mu m<d<75\mu m$；（c）$75\mu m<d<90\mu m$；（d）$d>90\mu m$

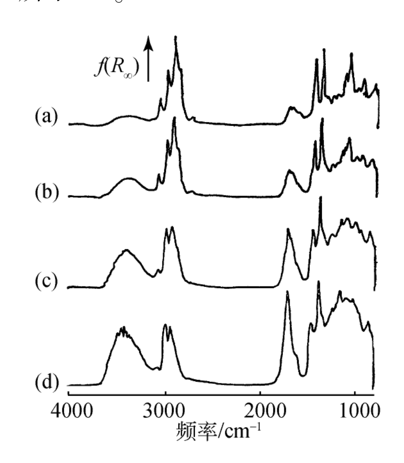


图 4. 26　纯偶氮苯的漫反射光谱 $f(R_\infty)$ 与样品颗粒直径的关系

（a）$d>90\mu m$；（b）$75\mu m<d<90\mu m$；（c）$d<10\mu m$

碱金属卤化物作为 DRS 基准物的缺点是它易吸收水分和空气中的有机物，因此在 $3300cm^{-1}$，$1640cm^{-1}$ 和 $2950cm^{-1}$ 附近出现吸收峰。硅、锗由于纯度高和研磨方便，也可作为基准物，但主要缺点是在 $1100\sim900cm^{-1}$ 有表面氧化层的强吸收谱带，且其反射性不如 KCl 好。

4. 漫反射光谱在高聚物研究中的应用

（1）聚合物的氧化反应：DRS 光谱法适用于难溶、难熔的表面不规整、不透明的聚合物样品的红外光谱研究，且对样品无需进行制备即可收集光谱。可以将样品与 KBr 粉末相混，也可将样品放置于样品池中的 KBr 粉末之上。

（2）聚合物的表面梯度结构：Koenig 等为了研究薄膜样品的表面结构，采取了在薄膜表面加不同量 KBr 粉末的方法，逐步减少光的穿透深度[38]。当涂层上面的 KBr 粉末逐渐增加时，光谱越来越接近纯聚偏二氟乙烯（PVF_2）的光谱，说明在薄膜上方撒上 KBr 粉末后，光线在样品中的穿透深度逐渐变浅了，因而得出的漫反射光谱更具有表面光谱的特征，这样即得到表面的梯度结构信息。

（3）硅烷偶联剂的结构形态：用漫反射光谱研究偶联剂在基体表面的结构形态，对深入了解复合材料界面结构有重要意义。

如上所述，漫反射光谱法适用于不透明，或表面不规整的固体样品的表面结

构分析。其优点在于样品几乎不需加以制备，可以用粉末状的，也可以用薄膜。玻璃纤维无论是纤维状还是织成布状，都可以用漫反射光谱法测得表面结构或表面吸附物的光谱。

4.4.4　反射吸收光谱

红外光照射到涂有样品的金属片时，大部分光线被反射出来，称之为外反射或镜面反射。收集并检测反射光的信号，从中减去金属本身的吸收，就可以得到涂在金属表面的样品的信号。若光线的入射角在 70°～88°，则可测得被增强的光谱信号，这就是红外反射吸收光谱法（reflection-absorption spectroscopy，RAS）。它可用于表征金属表面超薄层样品的结构，是由 Greenler 利用光波在金属表面的反射叠加现象而发展起来的一种表面光谱法[63]。到 20 世纪 70 年代末及 80 年代，RAS 已成为表征金属表面吸附物、涂料结构以及研究金属表面化学反应的重要方法。

由于大角度入射红外光在金属表面反射会产生叠加现象，FTIR-RAS 收集到的光谱信号的强度是同样厚度样品的透射光谱信号强度的 10～30 倍[63－65]。FTIR-RAS 可以提供有机化合物在金属表面的结构信息、官能团的排列方向及被吸附物与金属之间发生化学反应的信息。FTIR-RAS 技术在金属表面防腐蚀物、黏合剂、金属有机化合物、金属与高分子材料复合物与电子材料界面结构等研究方面可发挥重要作用。

1. 光波在反射表面相干的直观分析及数学处理

在透射和反射过程中，辐射对样品的物理作用是不相同的，这主要是由于辐射自身的变化。在金属表面入射光与反射光发生了干涉现象，在表面附近组合形成驻波，它具有波节和波腹，其振幅在空间各个位置并不保持恒定。如果红外光以接近垂直的角度入射（入射角接近零），相干后在金属表面的振幅接近于零。这时，光波的电场矢量不能与样品的偶极矩充分地作用。因此，当入射角较小时，几乎得不到薄层样品的红外谱图。当红外光以 70°以上的入射角照射到金属表面时，反射光的相位差与入射光的偏振性有关。如果入射偏振光电矢量垂直于入射面，则反射光对任何角度入射光的相位差都接近 180°，如图 4.27 所示。这

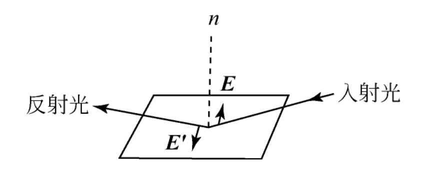


图 4.27　入射光电矢量垂直于入射面时与反射光叠加示意图

E 表示入射光的电矢量；***E′*** 表示反射光的电矢量

时，入射光与反射光相干的结果就导致在金属表面光波的振幅接近于零。

而当入射偏振光电场矢量平行于入射面时，反射光的相位差随入射角的大小而变化。如果入射角在 70° ~88°范围内，相位差接近于 90°，此时反射光与入射光相干，叠加成一椭圆驻波。在垂直于金属表面方向，电场矢量显著增强，如图 4.28 所示。

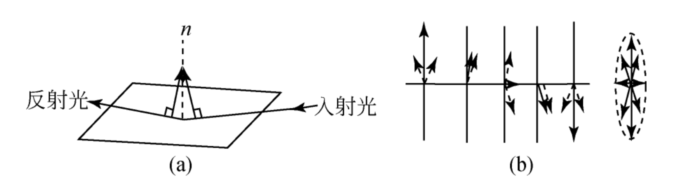


图 4.28　入射光电矢量平行于入射面时（a）与反射光的叠加示意图（b）

根据以上直观分析，可以推断出：如果金属表面涂层的分子是有序排列的，则垂直于表面的偶极矩的红外吸收将呈现明显的增强效应；而平行于表面的偶极矩的吸收则相对地被削弱了。因此，RAS 技术可以用来研究金属表面涂层分子的取向。

金属表面薄层样品对光的反射吸收在数学上可以作为边界值问题来加以处理。

表面很薄的涂膜及金属基体表层的折光指数可以用复数形式来表示，分别为

$$\tilde{n}_1 = n_1 - iK_1 \tag{4.56}$$

$$\tilde{n}_2 = n_2 - iK_2 \tag{4.57}$$

式中：n_1，n_2 分别为涂层和金属表面层的折光指数；K_1 和 K_2 分别为涂层和金属表面层的消光系数。

当入射光电场矢量平行于入射面时，从金属表面返回周围介质的总的电场振幅为

$$r = (r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1})/(1 + r_1 r_2 e^{-2i\lambda_1}) \tag{4.58}$$

式中：r_1，r_2 及 δ_1 可由复数折光指数及样品厚度、入射角来计算。反射光的强度可表示为

$$R = rr^* \tag{4.59}$$

式中：r^* 是 r 的共轭复数。

红外光被表面样品吸收后，反射光强度被削弱了，为此，引入吸收因子 A。

$$A = (R_0 - R)/R_0 \tag{4.60}$$

式中：R_0 是 $K=0$ 时的反射光强度；R 是 $K \neq 0$ 时的反射光强度。吸收因子与入射角的关系可用计算机求解，当入射角较小时，吸收因子 A 可忽略不计。但随入射角的增大，A 值迅速增加，当以 88°的低掠角入射时，A 达极大值。

当入射偏振动电场矢量垂直于入射面时，计算结果表明，不管入射角的数值

是多少，垂直于入射面的偏振光在反射表面的电场振幅都接近于零。

数学处理与直观分析的结论是一致的：当入射偏振光平行于入射面时，在反射表面的电场振幅接近于零。在上述实验中，入射光采用的是偏振光，但也有用非偏振光的例子[65]。

2. 反射吸收光谱法的实验技术

图 4.29 是一次反射的 RAS 装置示意图[66]，与衰减全反射光谱不同，在表面反射其能量是有损失的。有人使用多次反射装置，即将两片涂有样品的金属相向平行排列，使入射光在两片金属之间来回多次反射，从而增强样品的信号。但由于每次反射都会有能量损失，因而必须对应不同的情况，选择一个最佳的反射次数，以得到高的信噪比。如果入射角选择适当，对于大多数金属来说，只用两次反射就可能得到最大的信噪比[67]，仅金、铜和银除外，它们分别需要 3，4 和 6 次反射。不过，大多数情况下可以采用一次反射装置。

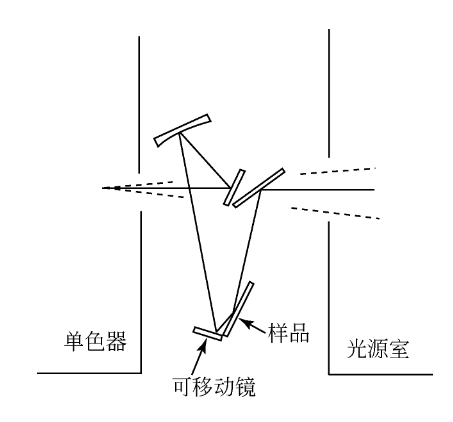


图 4.29　一次反射的反射吸收光谱装置示意图

在调节 RAS 光路时，入射角是取得增强信号的重要因素。目前商用的 RAS 装置大多固定好入射光的角度。光线以低掠角（88°）入射时，吸收因子可达极大值。用这种 RAS 装置可以测到金属表面极薄的高聚物信号，且可根据谱带相对强度的变化判别官能团的排列方向。如果采用小于 70°的入射角，则只能得到较厚的涂层的反射光谱，且不能判别分子取向。

为了制得极薄的样品，可以把样品溶解在溶剂中，配成稀溶液（0.001 ~ 0.014mol· L^{-1}）。然后把抛光的金属浸在溶液里，再缓慢从溶液中匀速抽出，溶剂挥发后，样品即涂在金属表面。也可把溶液滴在金属表面，待溶剂挥发后，样品分子即按一定方向或混乱地排列在金属表面。

反射吸收光谱法应用的范围极广，下面将介绍应用的一些例子。

3. FTIR-RAS 在涂层结构研究中的应用

（1）用 RAS 研究金属表面吸附分子的官能团取向：由于反射光与入射光的相干作用，在金属表面形成增强了的垂直于表面的电场矢量。如果样品中某偶极矩与金属表面垂直，该偶极矩与反射叠加后的光在表面的电场充分作用，相应的振动谱带出现明显的增强效应。如果样品中某偶极矩与金属表面平行，由于相干后的光在平行于金属表面方向的电场分量很小，因而这一跃迁矩的谱带强度就很弱，这就是所谓的“表面选择定则”（surface selection rule），Ishida 等研究了 2-十一烷基咪唑在 14K 金表面的 RAS 光谱，结果参见文献［65］。

（2）用 RAS 研究金属表面的化学反应：RAS 是表面化学研究中的一种有效手段。Smith 研究了太阳能转换装置中金属对聚合物光老化的催化作用[68]。薛奇等用反射吸收光谱法、表面增强拉曼及光电子能谱系统地研究了咪唑类化合物在银、铜等金属表面的结构，发现咪唑、苯并三氮唑、苯并咪唑等极性有机物在金属表面的去质子反应，在有共吸附氧的存在下可生成配位聚合物[69-74]。

4. FTIR-RAS 双调制偏振技术

用 FTIR-RAS 技术收集钨表面超薄层样品的红外光谱时，检测器接收到的总的光能中样品信号只占很少一部分，从而使干涉图的信噪比受到模数转换器的动力学范围的限制。将双调制偏振 FTIR 技术应用于 RAS 光谱研究，可以有效地提高投送到检测器上的光线中样品信号所占的比例，降低模数转换器的动力学范围，提高光谱的信噪比[75]。双调制偏振技术装置的特点是：入射光经迈克耳孙干涉仪进行第一次调制后，通过偏振器，再由 ZnSe 光弹调制器进行第二次调制，射到反射吸收装置的样品上，反射光经 NaCl 窗口及检测器，最后进入检测器中。光弹元件的基本振荡频率是 37kHz，并且在 74 kHz 频率振荡时，可以转变偏振光的偏振度。由于反射吸收装置中的样品仅吸收平行于入射面的入射光，74 kHz 频率的信号中包含了样品的 RAS 光谱。这样，干涉仪的傅里叶频率调制及光弹元件的高频调制同时存在，检测信号中包含了两种干涉图。为了观察 74 kHz 频率中所包含的信号，需用滤波器消去较强的干涉信号。锁定放大器，即可将频率为 74 kHz 的光波在金属表面诱发的电磁波用作研究表面结构的探针。Otto 和 Ishida 等利用表面电磁波的作用，显著地提高了 RAS 光谱的灵敏度[76~78]。

5. 漫反射装置测定金属丝表面的 RAS 光谱

金属丝外形呈圆柱形，入射光照到其表面后，将向各个方向反射，难以汇集到平面形的收集镜中。如使用 ATR 法，由于金属丝和衰减全反射晶体板很难充分接

触，故测量效果不理想。薛奇等使用漫反射装置收集金属丝表面涂层的反射光谱，使样品按轴向平行排列，当排列方向与入射光平行时，得到反射吸收光谱，当与入射光相垂直时，得到的样品信号极弱[79-86]。用这一方法可收集金属丝表面涂层[79]和表面电化学反应产物[80,81]的光谱，还能研究纤维表面的分子结构[82,83]及官能团取向[84]。这一方法巧妙地综合了 DRS 及 RAS 的特点，已被Griffiths等多次引用[85,86]。

红外反射吸收光谱由于其灵敏度高、适应面宽、信息量丰富，已成为研究金属表面涂层结构与分子取向、金属表面化学反应的有效手段[87]。

4.4.5 傅里叶变换红外光声光谱

当样品被周期性调制光照射时，如果对某波长有吸收，就从振动能级的基态跃迁至激发态，当其从激发态回到基态时，能量以热的形式被释放出来。由于入射光是周期性的调制光，所以样品的放热也是周期性的，造成了样品池中气体介质周期性的扰动，产生“声音”。该“声音”可由一高灵敏的“耳机”检测出来，转化为光谱信号。这就是光声光谱（photoacoustic spectroscopy，PAS）。这一现象首先是由 Bell 在 1880 年发现的[88]。因光声信号依赖于光源的强度，所以早期的大多数研究都是在容易获得强光源的紫外-可见光区内进行的。1960 年激光出现以后，由于采用单色性、可调谐、高功率的激光作光源，采用高灵敏度的空气微音器、固体换能器以及现代电子测量技术，光声光谱技术进入一个新的发展阶段。在对大气痕量物质的检测中，灵敏度已达到 10^{-9}（ppb）的数量级。由于在红外区目前所用的 CO_2，CO，N_2O 及半导体激光等只能在 50 ~ 200 cm^{-1} 改变振动波长，故能进行高灵敏度的气体分析，但对凝聚态样品则不适用，因后者需要在更高的波数范围进行测量。应用宽带的热辐射光源可以获得波数范围极广的有关物质的光谱信息，但遗憾的是光源强度弱，使测量灵敏度受到很大的限制。

傅里叶变换红外光谱仪因具有多路传输和高光通量的优点，其分辨率和灵敏度比普通色散型红外光谱仪高得多，这对红外光谱的测量极为有利。1978 年 Busse 和 Bullemer 最早进行了 PAS 的干涉测量[89]，而 1979 年 Rockley 和 Vidrine 各自获得了固体傅里叶变换红外光声光谱（FTIR-PAS）[90,91]。FTIR-PAS 的应用近十几年来获得了迅速发展，对气体、液体、固体样品都能进行测量，特别是对那些颜色深暗、不透光、散射强的固体样品，当用常规红外透射法难以测量时，用 FTIR-PAS 可不需样品制备或只要稍加制备就可以毫无困难地进行直接测量[92]。目前，各公司的 FTIR 光谱仪均已配有标准光声附件。本节将介绍 FTIR 光声光谱的一般原理以及在高聚物样品表面结构研究领域的应用。

1. 光声光谱的一般原理

在讨论固体样品的光声光谱时，涉及的物理量有样品的厚度 l、样品的光学

吸收长度 l_β，以及样品的热扩散长度 μ_s。l_β 和 μ_s 可用下面的公式表示：

$$l_\beta = 1/\beta \tag{4.61}$$

$$\mu_s = 1/a_s = (2\alpha_g/\bar{\omega})^{1/2} = 2k_s/\bar{\omega}\rho_s(s)^{1/2} \tag{4.62}$$

式中：β 为光吸收系数；a_s 为热扩散系数；α_g 为热扩散率；k_s 为热传导率；ρ_s 为密度；$\bar{\omega}$ 为入射光的调制频率。

光声光谱中常用的测量方法叫气体微音器法。以圆频率为 $\bar{\omega}$ 的调制光入射于样品上，光波射入样品内的深度为式（4.61）所定义的 l_β，这 l_β 部分样品吸收光后，产生周期性的热，热流经两种途径以声波形式被微音器检测。一种途径是在 l_β 内产生的弹性波使样品表面产生机械振动，再使表面附近的气体层产生声波。另一种途径是样品热扩散长度 μ_s 内的热传到表面，使样品表面的薄气体层 μ_g 部分被周期性地加热。这个气体层成为一个气体活塞使样品池内其他气体膨胀、收缩而产生声波。这些声波由微音器的压力传感器检测，并被变换为光谱信号而被放大和记录。如图 4.30 所示。对于后一种途径中厚度为 μ_g 的薄气体层产生光声信号的理论称之为“简单活塞模型”，而前一种途径中的机械振动理论叫“复合活塞模型”。通常机械振动的效果比气体活塞的效果小得多，但当样品极透明，或当调制频率高时，即 μ_s 与 l_β 相比非常小时，机械振动的贡献就变大了，这时以微音器检测的效果还不如在样品上直接安放压电元件检测更为有利。

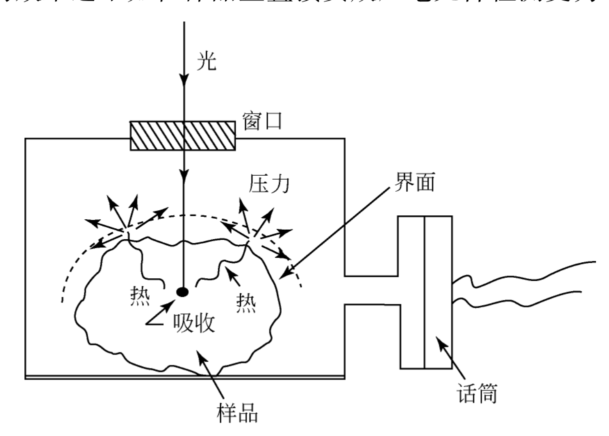


图 4.30　光声方法原理示意图

在“简单活塞模型”理论中，样品在光学上透明与不透明，以及热学上的厚与薄是很重要的因素。在紫外-可见光区进行光声光谱测量时，信号饱和是个严重问题。在 FTIR-PAS 测量中，对光学上不透明、热学上厚的样品，在某些情况下，也会出现光声信号饱和的现象。但如果改变光源调制频率，使样品热扩散长度 μ_s 小于光学吸收长度 l_β 时，信号饱和的现象可以避免。改变光源的调制频率还可以得到有关样品表面结构和深层剖面的光谱信息，因此，FTIR-PAS 除作

为一种常规的红外光谱定性定量测量技术之外，尤其适于表面化学的研究，现已广泛应用于表面化学改性、催化反应、表面腐蚀和半导体材料等研究。其缺点是灵敏度低，常常需要扫描数百至数千次，所以只用于 FTIR 光谱仪进行红外光声光谱的测定，不能用于色散型红外光谱仪。

2. FTIR 光声光谱的特征[93]

光声检测最适于分析、研究强烈散射或光学不透明的试样，而这恰恰是常规红外吸收光谱的不足。例如含有大量炭黑的黑色试样，用常规红外方法分析很难得到满意的光谱信息，但用光声检测它们并不困难，因为光声信号是由试样吸收光引起表面层的气体压力发生变化所产生的，强烈散射的试样只能降低入射光的强度，一般不影响光谱面貌。光声法的另一优点是试样制备容易，一般无特殊要求。图 4. 31 为某含腈基树脂不同形貌样品的 FTIR-PAS 谱图。无论样品是粉末状、锯齿状、平面状还是与 KBr 压成片，都可以得到清晰的谱图。红外光声光谱与红外吸收光谱谱图相类似，横坐标是波数、纵坐标是光声强度。图 4. 32 是用与图 4. 31 相似的试样测得的漫反射光谱。由图可见，漫反射技术测粉末状含腈基

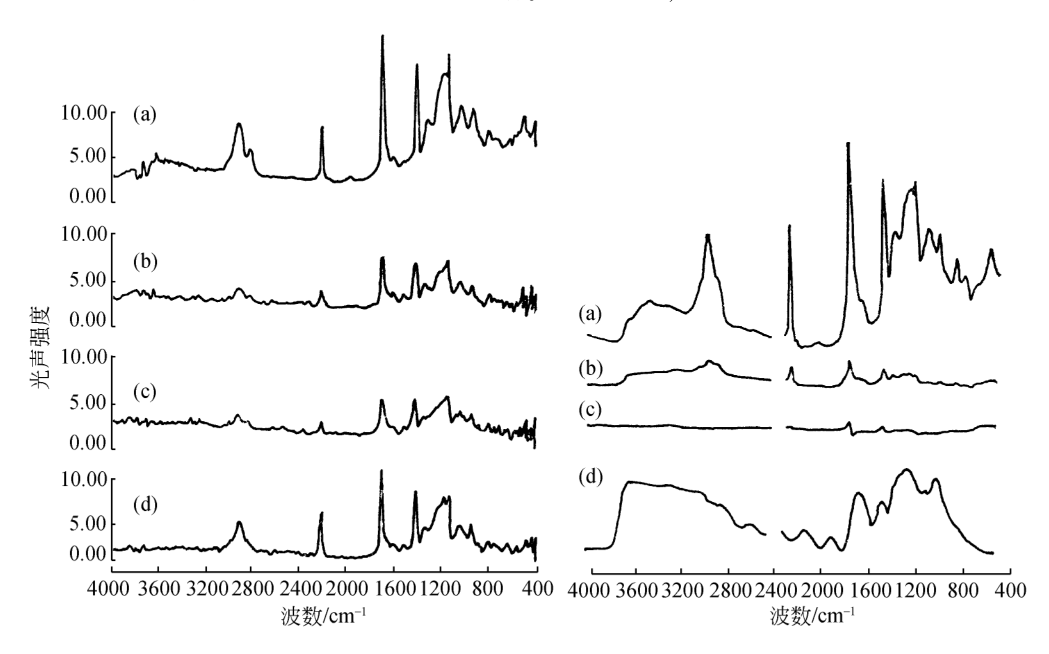


图 4. 31　某含腈基树脂不同形貌样品的 FTIR-PAS 谱图

(a) 粉末状；(b) 锯齿状；(c) 平面状；(d) 压片

图 4. 32　某含腈基树脂不同形貌样品的 FTIR-DRS 谱图

样品的外形分别为 (a) 粉末状；(b) 锯齿状；(c) 平面状；(d) 压片

树脂效果很好，而 PAS 技术可适用于多种外貌的样品。

光声光谱是通过样品周围的气体振动来传递光谱信号的，因而样品池中气体的性质、组成及压力会对光声效果产生影响。Wong 等研究了在通常大气压下若干种气体的光声效果，认为对红外光声光谱的检测，以氦气为最佳[94]。Koenig 等分别使用容易极化的氙气和难极化的氦气作介质，比较其光声谱图，得到了表面吸附物分子取向的信息[95]。

光声光谱的另一特征是热扩散长度 μ_s 受入射光调制频率的影响，如式（4.62）所表述。调制频率 $\bar{\omega}$ 与动镜速度 f 由下面两式确定：

$$\bar{\omega}=2\pi f \tag{4.63}$$

$$f=c \cdot \nu \tag{4.64}$$

式中：c 为干涉仪的光学速度，是动镜线速度的 4 倍；ν 为辐射频率。通常 FTIR 能在每秒几厘米的动镜速度范围内进行调节，因而改变了动镜速度，亦即调节了光声光谱的检测速度。动镜速度越慢，检测程度越深，图 4.33 是在不同动镜速度下测得的 PVF_2-PET（聚对苯二甲酸乙二醇酯）的光声光谱谱图，PVF_2 涂在 PET 表面，厚度为 6μm。PET 的特征谱带为 1730 cm^{-1} 的羰基伸缩振动。由图可见，当动镜速度为 1.2$cm \cdot s^{-1}$ 时，几乎看不出 1730 cm^{-1} 谱带随着动镜速度的减慢，该谱带逐步出现并增强。说明动镜速度快时，只能测得样品浅表层的信息。

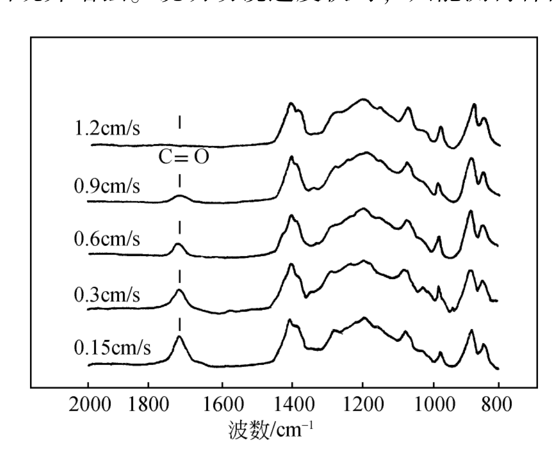


图 4.33　PET 表面涂有 6μm PVF_2 样品在不同动镜速度下的 FTIR-PAS 谱图

图 4.34 为固定动镜速度（0.3 $cm \cdot s^{-1}$）下，不同厚度的 PVF_2 在 PET 表面的光声光谱谱图。由图可见，在这一调制频率下，中红外区在 PVF_2 表层中的光声光谱检测深度约在 9μm 左右。

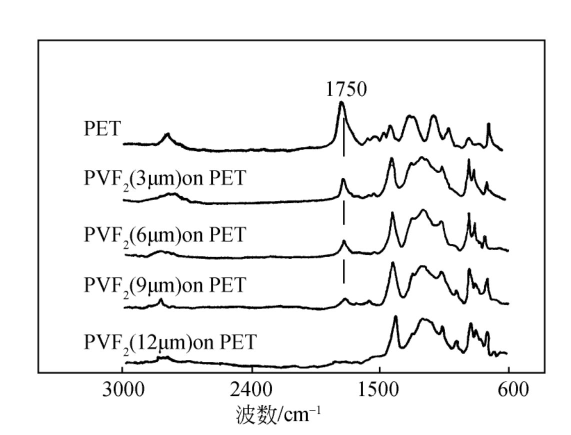


图 4.34　在固定动镜速度（0.3cm · s^{-1}）条件下 PET 表面内不同厚度的 PVF_2 涂层的 FTIR-PAS 谱图

3. 光声光谱在聚合物结构研究中的应用

（1）表面结构：织物纤维通常经表面化学处理进行改良。Fateley 等用光声光谱来检测表面处理剂的光谱信号。

Balizer 用 FTIR-PAS 研究了共混物 PET/PBT（聚对苯二甲酸二丁酯）的结晶过程。发现在相同的条件下，共混物 PET/PBT 的结晶速度大于 PET 的结晶速度。

（2）表面取向：C. S. P. Sung 等用光声光谱及偏振入射光研究了拉伸 PET 薄膜的分子链的取向，并与 ATR 作了比较[96]。同时，还与 PET 透射光谱的二向色性比作对比，用 ATR 及 PAS 表面光谱法测得的二向色性比更大一些[97]，说明 PET 薄膜在拉伸过程中，表面官能团的取向更明显一些。此外，三条谱带的 ATR 的二向色性比大于 PAS。由此可见，PAS 的检测深度大于 ATR[96]。

（3）表面吸附物分子排列方式：光声光谱技术的这一表面特征被用来表征聚酰胺纤维进行 Kevlar 氧化处理前后的表面结构[98]。

（4）光声光谱的近期发展——流变光声光谱：光声光谱在高分子研究中一项有趣的发展是流变光声（rheophoto acoustic）光谱测量。用这一方法来研究聚合物材料应力-应变关系，检测形变过程中的光声光谱[99,100]。

Urban 设计了一套边拉伸样品，边进行 PAS 现场检测的装置，用来检测硅烷偶联剂-聚乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）-PE 界面的拉伸形态变化。在形变过程中，当界面出现缺陷时，光声信号立即反映出强烈的基质的谱带。

4.4.6　几种红外光谱表面分析技术的比较

衰减全反射光谱、漫反射光谱、反射吸收光谱及光声光谱都是 FTIR 常用的

表面分析技术。除各自适用的样品外貌有区别外，几种技术得到的光谱图还有各自的特点。现以某种含氰基的聚氨酯泡沫塑料为样品，分别用 PAS，ATR，DRS 收集光谱，如图 4.35 所示[47]。由图可知，聚氨酯的光声光谱与固态样品的透射谱比较接近，而漫反射、反射吸收光谱中各谱带的相对强度随波长的变化而变化。在漫反射光谱中，波数越高，呈现的谱带增强效应越明显。在2300 cm^{-1}附近的谱带归属于氰基官能团的伸缩振动。这一谱带在同一样品的光声光谱中很弱，而在 ATR 谱中完全看不出来。反之，在 ATR 谱中，波数越低，谱带呈现的增强效应越明显。尤其在 2000 cm^{-1}以下的波数范围内，分辨率明显高于漫反射及光声光谱。由此可见，即使对同一样品，采用不同的红外光谱测试方法，得到的谱图也不完全一样。使用者可根据研究的重点来选择适当的光谱收集技术。

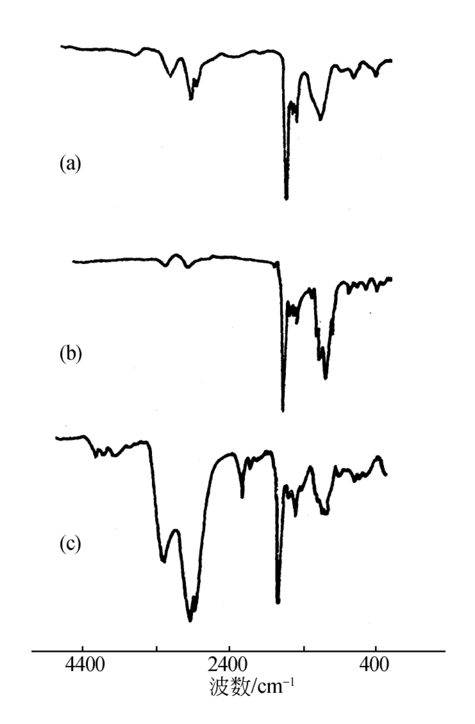


图 4.35　含氰基的聚氨酯泡沫塑料的三种光谱比较
（a）光声光谱；（b）衰减全反射光谱；（c）漫反射光谱

如前所述，采用的红外表面光谱技术不同，检测深度也不一样。例如，C. S. P. Sung 等测得的光声光谱检测深度大于 ATR 法的检测深度[96]。

此外，用不同的光谱技术收集同一样品的红外光谱的谱带位置及形状也会有所不同。图 4.36 为聚甲基丙烯酯甲酯的三种红外光谱法得到的 C ═O 伸缩振动谱带的比较[101]。

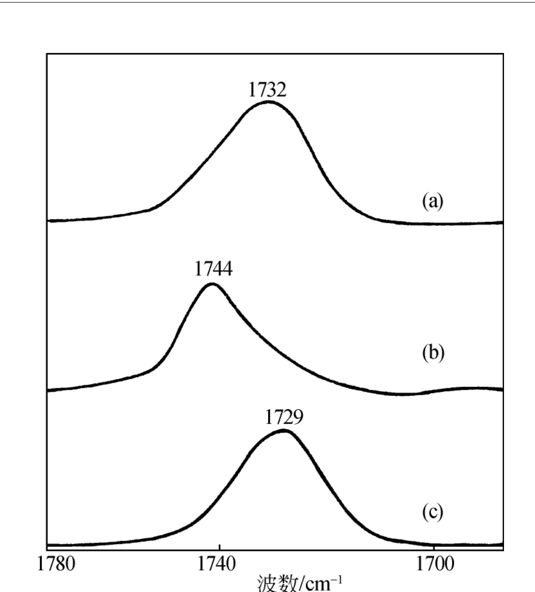


图 4.36　PMMA 的 C ═O 伸缩振动谱带

（a）透射光谱；（b）反射吸收光谱；（c）衰减全反射光谱

试验时，用溶液法将 PMMA 涂在 Ge 晶体表面，分别作透射、衰减全反射及反射吸收光谱。透射光谱中 C ═O 振动在 1732 cm^{-1}处，反射吸收光谱中该谱带移至 1744 cm^{-1}处，较透射光谱高 12 cm^{-1}。而衰减全反射光谱谱带比透射光谱低 3 cm^{-1}。从外形来看，透射光谱的 C ═O 谱带较为对称，反射吸收及衰减全反射光谱谱带均呈不对称性。这些是由于各种光谱方法的光学原理的不同而引起的。

4.5　FTIR 在高分子结构研究中的应用

红外光谱法是聚合物结构表征和性能研究的重要手段之一。以前使用的色散型仪器，灵敏度和精确度都较低，很难觉察出高分子中微小的结构变化。FTIR 技术不仅具有信噪比高、波数精度高等优点，而且还可进行差示光谱、谱带分离、去卷积、因子分析以及最小二乘方纯谱带拟合技术等数据处理。可见，应用傅里叶变换（FT）技术，使高分子的红外光谱研究得到了更广泛的发展。

4.5.1　高分子光谱的分离方法

FTIR 由于光谱数据化这一特点，可以方便地用计算机进行光谱运算，通过数据处理方法来分离提纯和放大光谱，并且进行相关光谱的比较，从而进行红外光谱所反映的深层结构的研究。高分子红外光谱与样品组成、聚合条件、热历史

等有关。倘若可系统地改变各种因素对光谱的贡献，通过差减法便可分离出某种结构的光谱。在 4.2 节中曾介绍了计算机在红外光谱中的应用，本节则着重于讲述样品准备方法所造成的高分子结构上的差异，通过差减法得到某种特定结构的光谱。

1. 改变聚合温度分离出结构缺陷光谱

在高分子某种主要结构形态之中，可能存在少量的不规则结构，或称结构缺陷。可以用差减法消去主结构光谱的干扰，得到不规则结构的红外光谱。例如，氯丁橡胶主要结构是反式 1，4-结构，但也存在少量的顺式 1，4-结构、1，2-结构和 3，4-结构。这部分不规则结构的含量随聚合温度而改变。Coleman 等分别测定了在 −20℃及 −40℃聚合的氯丁橡胶的光谱，然而再进行光谱差减，得到不规则结构的光谱，如图 4.37 所示[12]。图中（a）和（b）分别为 −20℃及 −40℃聚合的红外光谱，（b）−（a）为差减光谱，反式 1，4-结构的主要特征谱带为 1660cm^{-1}，1305cm^{-1}，825cm^{-1}谱带。差减运算后，反式 1，4-结构的贡献消除了，得到的特征谱带为 1625cm^{-1}，1285cm^{-1}，1105cm^{-1}，850cm^{-1}，690cm^{-1}及 645 cm^{-1}。这种定量运算方法可以检测出氯丁橡胶反式 1，4-主结构中存在的顺式 1，4-结构单元，其含量为 4%[102]。

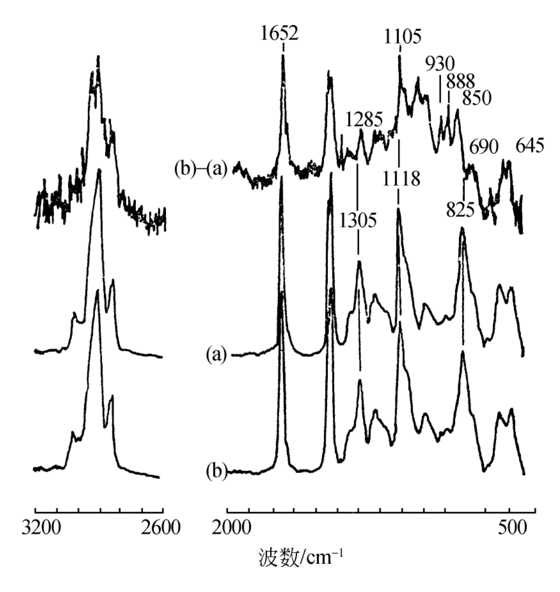


图 4.37　氯丁橡胶的红外光谱

（a） −20℃时聚合；（b） −40℃时聚合

2. 改变样品的退火条件分离出构象光谱

大多数高聚物的化学链结构都是较为简单的重复单元的组合。但是高聚物在成型加工中经历了不同的受热历史，会引起构象或放置的异构化，从而导致不同的物理性质。把聚氯乙烯加热到 200℃，再迅速浸入冰水中，这一过程称为淬火。然后把淬火处理后的样品加热到 80℃，保持一段时间，再自然冷却到室温，这一过程称为退火。同样的淬火处理后的 PVC 薄膜，可以在 100℃，120℃，140℃等不同温度下进行退火处理，然后将光谱进行差减。正的谱带表示某种构象的增加，负的谱带表示某种构象的减少[103]。然后再与理论计算相对应，便可得出构象序列结构的谱带，如 TTTT，TTTG 和 TTGG 等（T 为全反式，G 为旁式异构体）[103]。

3. 通过改变测试温度分离构象光谱

FTIR 常被用来测试高聚物构象异构体之间的能量差别，通过测试差示光谱，系统地研究温度引起的光谱差别。

FTIR 测定了 PMMA 间规、等规及无规异构体之间的能量差别。用高温下测得的样品光谱减去室温下测试的光谱。受温度影响的特征谱带的吸收强度用van′t Hoff 方程式进行分析，得到 PMMA 构象的最低能态是反-反式，而最高能态是反-旁式。间规 PMMA 的构象能为 8.374kJ• mol^{-1}，等规构象能为 2.93kJ• mol^{-1}，无规构象能为 2.93kJ• mol^{-1}[104]。FTIR 研究结果与旋转异构状态理论的计算结果基本一致[105]。FTIR 的这一研究结果可用来核实 Gibbs 和 Dimarzio 关于构象能是决定聚合物玻璃化转变温度的首要因素的推论[106]。

不同测试温度下光谱的差别可用来帮助确定钙离聚体与钠离聚体的结构[107]。图 4.38 是完全离子化的乙烯－丙烯酸酯共聚物的钙离聚体在室温及 40℃，70℃，130℃和 150℃测试的红外光谱。高温下测得的红外光谱在 1515cm^{-1}和 1548cm^{-1}出现双峰，这是 COO^- 官能团对的相互作用引起的振动分裂。

4. 改变外压分离构象光谱

系统地改变构象贡献的另一个方法是改变外压。用 FTIR 研究在外压下聚氯乙烯的构象状态的变化，显示高能态构象被“冻结”在聚合物之中[104]。

5. FTIR 研究中的同位素置换法

同位素置换法是辨认聚合物分子振动光谱的有效手段。聚合物光谱谱带较宽，且常常交叠在一起，因而需要设法将互相叠合的谱带分开。采用氘代取代

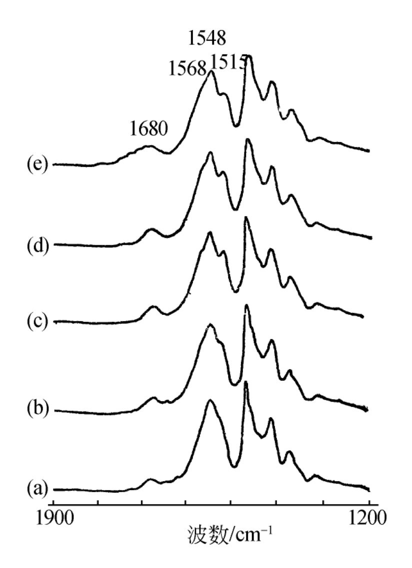


图4.38　乙烯–丙烯酸酯共聚物的钙离聚物在不同温度下测试的红外光谱
（a）室温；（b）40℃；（c）70℃；（d）130℃；（e）150℃

物，可使谱带频率及强度发生显著的变化。如果能制备选择氘代的模拟聚合物样品，例如氘代C—H类型，则FTIR数据处理法可有助于谱带的辨认[108]。Koenig等有选择地氘代PMMA，制得三模拟聚合物，分别保留甲基、酯甲基和亚甲基官能团不被氘代。测得的光谱可以有效地分离谱带的重叠，从而辨认出14种伸缩振动谱带。

同样，PMMA聚合物中其他部分也可以用同位素置换。例如用氧-18置换普通氧原子，可以通过FTIR差减谱识别与氧有关的官能团的振动谱带，尽管其变化不如氘代同位素那么明显[109]。

4.5.2　温度、时间、电场、应力作用下的高聚物的结构变化

1. 温度引起的结构变化及相形态转变

被测样品的温度改变时，红外光谱的吸收强度、谱带形状及频率都会有相应的变化。温度的变化可能从两个方向影响光谱。一是热膨胀改变了分子间的作用力，从而影响到偶极矩的性质；二是温度改变了吸收物质的浓度。这两种情况可能同时并存，此时会妨碍对光谱进行直观分析。

温度升高时，分子间的热膨胀降低了电偶极矩，从而减弱了谱带的强度。对于极性官能团引起的红外吸收，这一效应格外明显。温度升高也使聚合物允许的多重能级增加热能，从而使谱带变宽，熔融态聚合物红外谱带加宽现象特别

明显。

在较低温度下，一般认为聚合物浓度不会改变，因此记录温度变化引起的谱带强度的突变，可以发现聚合物的转变点，如果某些红外吸收与某种组分或形态结构有关，便可用这种谱带的热效应作为探针，分析多相或共聚高分子的结构。

红外光谱可以用来研究高分子不同形态之间的转变的活化能 ΔH。依据是 van't Hoff 公式[15]：

$$\Delta H = \frac{R\partial\left[\dfrac{\ln A_{+}(\nu)}{\ln A_{-}(\nu)}\right]}{\partial(1/T)} = R\partial\left[\frac{\ln K}{\partial(1/T)}\right] \tag{4.65}$$

式中：$A_{+}(\nu)$ 及 $A_{-}(\nu)$ 分别表示谱带强度的增加或减少；T 为绝对温度；R 为气体常量；K 为平衡常数。K 定义为

$$K = \frac{A_{+}(\nu)/a_{+}}{A_{-}(\nu)/a_{-}} \tag{4.66}$$

式中：a_{+} 及 a_{-} 分别为增强或减弱谱带的消光系数。

图 4.39 为从 40℃起测试的间规 PMMA 的升温差谱，每个差谱间隔 20℃。这些差谱用 van't Hoff 公式进行分析可以较直观地得出构象活化能。

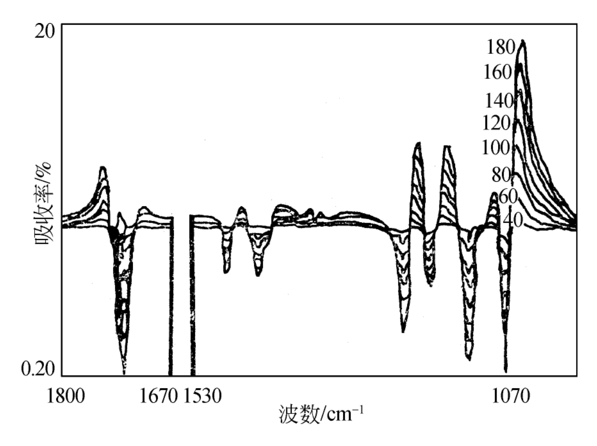


图 4.39　间规 PMMA 在不同温度下测得的光谱的差减谱

起点温度为 40℃，温度间隔为 20℃。为版面简洁起见，图中温度数值后面略去单位符号“℃”

2. 高聚物光谱与时间相关的现象

FTIR 的优点之一是其快速扫描的能力，使红外光谱可用来观察许多与时间相关的现象。FTIR 能够以极短的时间间隔连续进行检测，并区分出光谱中的弱小变化。最新的商业化仪器，可以在 12 ~ 20ms 间隔时间以每秒 50 ~ 85 次的速度进行扫描。如果被研究现象变化比动镜扫描速度慢，而且信号足够强，单一的干

涉图可转换为“瞬间”的光谱图。

（1）聚合反应的动力学研究：研究聚合过程中单体或产物的特征谱带的吸收强度的变化，可以得出反应的级数及速率常数。如果测定不同温度下进行反应的吸收度，就可算出反应的活化能。在快速扫描 FTIR 光谱仪中，接装一可调控温度的反应池，让入射光通过它，便可进行加热条件下的聚合反应动力学的研究。异腈酸酯涂料固化动力学就是用这种方法测定的。反应过程中，跟踪异腈酸酯特征谱带 2256 cm^{-1} 的强度变化。薄膜厚度用 1446 cm^{-1} 谱带的强度加以归一化处理。转化率与反应时间和温度的关系可由下式表示：

$$F(t,T) = \frac{[A_t - A(t,T)]}{(A_f - A_0)} \tag{4.67}$$

式中：A_0 及 A_f 分别为起始及终了的吸收强度；A（t，T）为在温度 T 及时间 t 时的吸收强度[110]。类似的方法可用来研究刻蚀聚酰亚胺的化学反应动力学[111]。

（2）动态形变研究：用 FTIR 快速扫描技术可进行聚合物在拉伸、外力负载、应力松弛、蠕变及破坏过程中极短间隔时间内振动光谱的研究。图 4.40 为 PBT 拉伸及松弛过程中的应力-形变曲线及同时测定的 FTIR 快速扫描光谱和广角 X 射线图案。原始样品为无定形的 PBT，其构型为旁式-反式-旁式，称为 α 型。拉伸后变为全反式，称为 β 型。应力松弛后，又恢复 α 型。拉伸过程中测得的快速扫描FTIR谱中，1460 ~ 1455 cm^{-1} 及 917 cm^{-1} 为 α 型特征谱带，其强度逐步削弱；1475 ~ 1470 cm^{-1} 为 β 型特征谱带，其强度逐步增加。图 4.40 中广角 X 射线

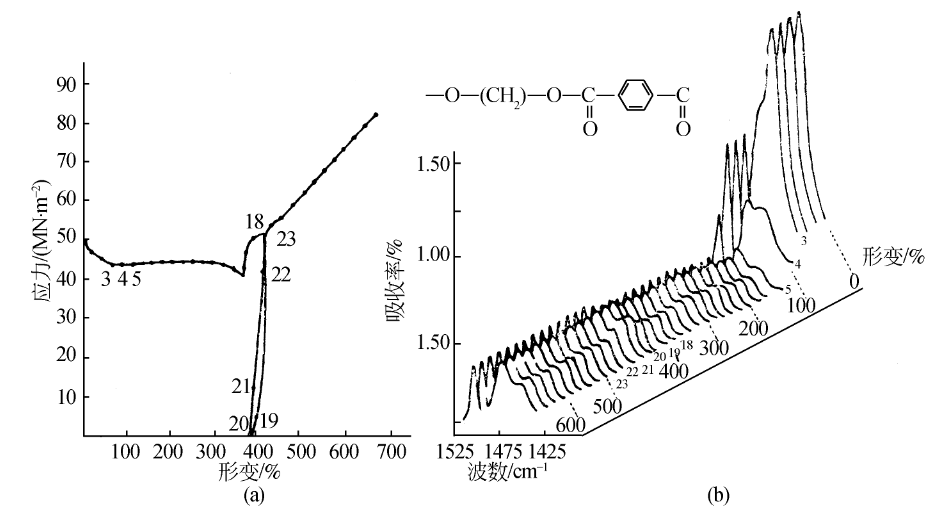


图 4.40　无定形 PBT 拉伸及松弛过程中的应力-形变曲线（a）及同时测定的快速扫描 FTIR 光谱和广角 X 射线图案（b）

拉伸速度：1.66%· s^{-1}

图案显示：在低伸长率状态，样品为无定形；伸长率较高时，出现晶体结构[112]。

（3）疲劳试验中红外时间分辨光谱：在聚合物材料疲劳试验中，样品在负荷下反复进行形变振荡实验，此时需用时间分辨光谱跟踪结构的瞬时变化。

FTIR 快速扫描技术虽然可以在较短的时间内获得一张完整的光谱，但用它来跟踪聚合物形变或化学反应中瞬间变化发生在毫秒至纳秒之间的过程仍有困难。因为光谱分辨率 $\Delta\nu$ 与扫描过程中动镜的最大移动距离 x 之间的关系为

$$x = \frac{1}{2} \times \frac{1}{\Delta\nu} \tag{4.68}$$

由式（4.68）可知，如果要求光谱的时间分辨率为 1μs，光谱分辨率 $\Delta\nu$ 为 $1\mathrm{cm}^{-1}$，则动镜移动速度不能低于 $5\times10^{8}\mathrm{m\cdot s^{-1}}$。即使只要求光谱的时间分辨率为 100μs，分辨率为 8 cm^{-1}，那么动镜也需以大于 $625\mathrm{m\cdot s^{-1}}$的速度移动，但目前商品 FTIR 仪的动镜速度仅为每秒几厘米，要保证动镜在扫描过程中保持平衡的前提下把速度提高到如此程度，目前也很困难。时间分辨傅里叶变换红外光谱（time-resolved FTIR spectroscopy，简称 FTIR-TRS 或 TRS）又称频闪光谱，将FTIR仪器的快速多重扫描和计算机快速采集、处理数据功能相结合，可以跟踪发生在毫秒到纳秒时间间隔内的变化[113]。

样品的瞬变时间是极短的，若想在此瞬变时间内获取多张干涉图所需的全部数据点，采用通常的办法是难以做到的。因此，在时间分辨光谱中，在样品变化的 T 瞬间内往往仅能取得有限个数据点，然后，让样品多次重复 T 瞬间内的变化。每重复一次，即可取得一组数据点处的数据，如此多次即可完成 T 瞬间每一过程干涉图所需的全部数据点处的数据。

在时间分辨光谱中，为获取瞬变时间 T 内多张干涉图的数据点，可采用时控采样法。利用时间脉冲控制时间，达到逐步获取全部数据的目的。图 4.41 为由样品的瞬变时间 T、光谱频率 $\bar{\omega}$（或波数，cm^{-1}）、光谱强度（B）3 个参数构成的时间分辨干涉图 F（T，X）和时间分辨光谱图[114]。

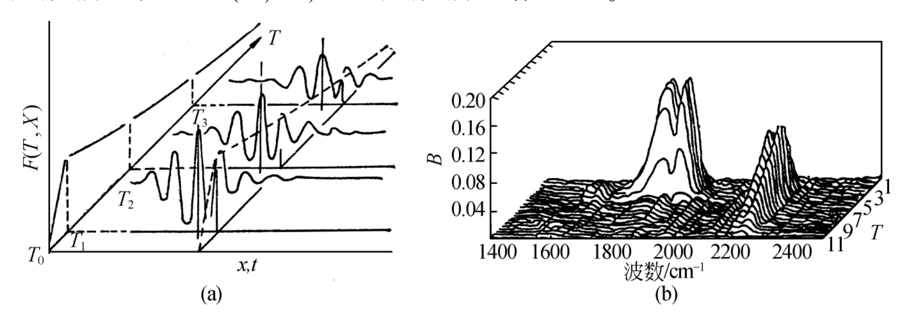


图 4.41　时序 T 的时间分辨干涉图（a）和时间分辨光谱图（b）

（a）中横坐标 x，t 为动镜的移动距离和时间

时间分辨光谱技术应用于等规聚丙烯疲劳试验研究[115]。振荡频率为 10Hz，伸长范围为 1% ~5%。光谱中未发现频率位移，但某些谱带强度呈现可塑变化，在周期性应力作用下，出现近晶型结构。

乙烯-甲基丙烯酸共聚物离子化后，进行伸长范围为 2%、外力周期为 50 000μs的疲劳试验。测得时间分辨光谱中 2673 cm^{-1}谱带的二向色性随形变而变化，检测时间间隔为 200μs[116]。

采用 FTIR 快速扫描技术进行电化学在位研究，可不受限于可塑体系[117]进行时间分辨光谱测定。

3. 电场对聚合物结构的影响

聚偏二氟乙烯（PVF_2）具有良好的压电性和热电性。其微观结构至少有 α，β，γ 和 δ 四种结晶相，其中 β 变体压电常数最高，δ 变体也具有电活性，而 α 变体则无电活性。由于 PVF_2 的红外光谱可以反映微区的链的构象、堆积及相对取向等情况，因此被认为是研究外加电压对结构影响的有力工具。S. L. Hsu 等将金、钯合金沉积在 12μm 厚的 PVF_2 薄膜两面，其厚度控制在既能让入射红外光透过，又能有效地导电作为电极用[118]。在施加外加电压的同时进行光谱检测，观察到了某些谱带吸收强度与外加电压的关系。

对于 PVF_2 各种变体的光谱谱带已经了解得较为清楚。例如 CF_2 弯曲振动（510 cm^{-1}）、CH_2 摇摆振动（845cm^{-1}）对应于 β 变体；而 530 cm^{-1}处的 CH_2 弯曲振动、615 cm^{-1}及 765 cm^{-1}的 CF_2 弯曲及骨架振动、795 cm^{-1}处的 CH_2 摇摆振动则对应于 α 变体。在外电场作用下，这些谱带的频率、强度及偏振度的变化是由具有压电效应的微观结构的改变所引起的。施加电场后，β 变体在 510 cm^{-1}及 845 cm^{-1}处谱带的强度相对变弱了。在 β 变体中，这两个振动的跃迁矩垂直于键的方向，它们的红外吸收强度对键的取向十分敏感。在样品中，CF_2 的偶极矩主要在 PVF_2 薄膜平面上取向，这样，β 变体的振动跃迁矩就垂直于 PVF_2 薄膜平面。在外电压下，β 变体的这两条谱带的相对强度下降了，标志着 β 变体重新取向了。外加电压达 2.1mV· cm^{-1}时，β 变体的重新取向达到最大值。当电压降为零时，红外吸收恢复到接近原始值状态。S. L. Hsu 等还用时间分辨 FTIR 光谱研究了外加电压作用下 PVF_2 结晶变化的动力学过程[118]。

4. 应力引起的光谱变化

聚合物纤维或薄膜在外力拉伸下，发生伸长形变，分子链沿作用力方向取向。此时对红外光谱的影响主要包括二向色性的变化、相变及骨架变化三个方面。本节介绍骨架变化对光谱的影响。

一般来讲，在外力作用下骨架变化使红外谱带的对称性减弱，即原来对称的谱带变得不对称了。同时，吸收频率向高波长区域有不太大的位移，位移的程度与外力的大小有关。图 4.42 为外力作用下骨架振动谱带的变化。图中 $973cm^{-1}$ 谱带归属于 $O—CH_2$ 骨架伸缩振动。由图 4.42（b）可见，谱带的最大吸收度向高波长（低波数）区发生了位移，而短波长方向的负峰则是由于谱带形状不对称化而引起的。形状的变化可能是由于外力在聚合物样品中分布不均匀所引起的。

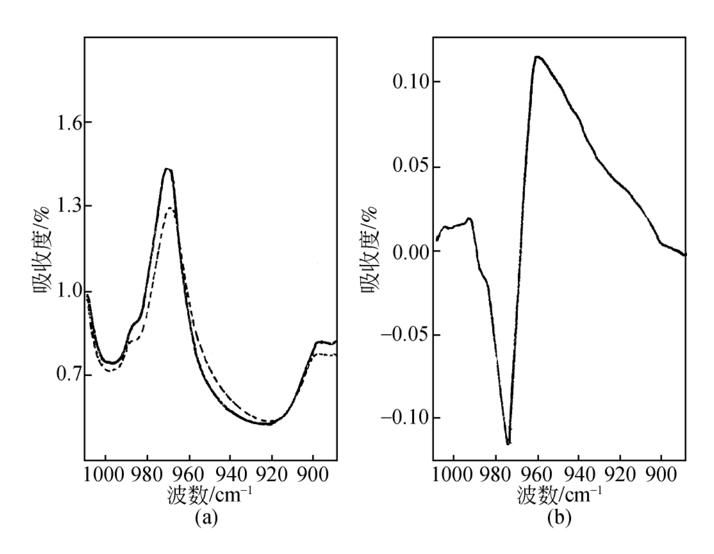


图 4.42　（a）　PET 的 $O—CH_2$ 骨架伸缩振动在 $230MN·m^{-2}$ 力拉伸作用下的谱带（虚线）及无作用力时的谱带（实线）；（b）拉伸 PET 与未拉伸 PET 的差减谱

4.5.3　二维红外光谱

1. 基本原理

1）二维相关光谱

二维相关光谱（two-dimensional correlation spectroscopy，简称 2Dcos）最早由 I. Noda 于 1986 年[119]提出，起初仅能用于研究正弦信号的变化，应用有限。1989 年 I. Noda 将它扩展到了几乎所有实验可观测尺度下的外界扰动（时间、温度、压力、浓度、电磁场等）所引起的光谱变化，从而获得了极为广泛的应用进展，并将其称为广义二维相关光谱[120]，即目前我们所广泛接触到的二维相关光谱。由于不同基团对外界扰动的响应不同，二维相关光谱将谱峰信息在二维尺度上进行延展，对隐藏在一维谱峰下不明显的峰数目和峰位置进行了很好的区分。二维

相关光谱最特别之处还在于它可以辨识在可控特定外界条件扰动下各基团的运动顺序，从而广泛用于研究分子内和分子间的结构或构象变化。.

二维相关光谱由同步谱和异步谱组成，如图 4.43 所示。同步谱是关于主对角线对称的。位于主对角线上的峰称为自动峰，自动峰总是正峰，它的强度大小代表了该处吸收峰对于微扰的敏感程度。主对角线之外的峰称为交叉峰，交叉峰可正可负，它的出现表明官能团之间存在对外扰的协同响应。交叉峰为正表示两个官能团的峰强度随外扰的变化而升高或降低的方向相同，反之则相反。

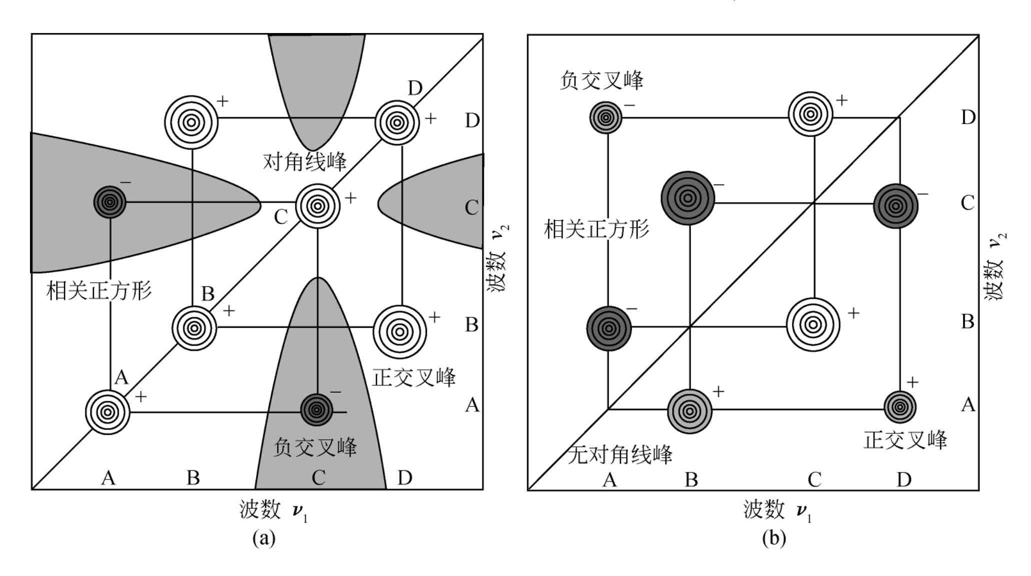


图 4.43　同步谱（a）和异步谱（b）示意图

异步谱是关于主对角线反对称的，它没有自动峰，只在对角线之外存在交叉峰，反映了官能团之间是否存在强的化学作用、是否直接相连或是否存在成对现象。异步谱的交叉峰也有正负之分，它的符号可以用来判断亚分子基团的运动次序。简单来说，对于两个吸收峰 $\nu_1 > \nu_2$，如果同步谱与异步谱符号相同则波数较大的 ν_1 先变化，反之，符号相反则波数较小的 ν_2 先变化。

2）外扰相关移动窗口技术

基于同样外扰下的动态光谱，除了能够从中获取关于谱峰的数目、位置及变化次序等方面的信息外，我们通常还需要对其光谱随外界扰动的变化情况做一个整体的了解。特别是一些具有转变点的相变体系，相变点的确定通常对二维相关光谱分析的区域选择至关重要。应之而生的便是移动窗口（moving window）技术。

移动窗口技术最初由 M. Thomas 等提出[121]，本质上仍基于二维同步谱的对角线上的切线谱的变化，它允许我们选定一个合适的窗口大小，然后逐点移动，通过对角线上切线谱的变化情况便可以反映出所研究光谱区域随外扰的变化快

慢，从而确定转变点的位置。移动窗口技术的谱图获取如图 4. 44 所示。

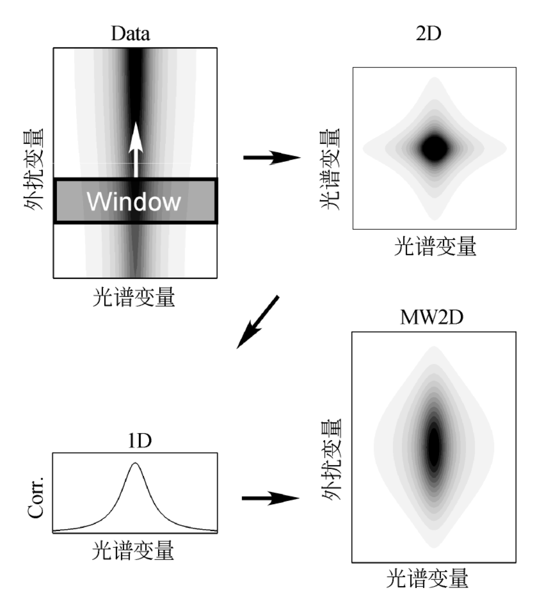


图 4. 44　移动窗口技术的谱图获取

2006 年 S. Morita 等[122]将外扰变量也引入到了相关方程，提出了外扰相关移动窗口（perturbation correlation moving window，简称 PCMW）技术。PCMW 谱图也有了同步与异步之分。同步谱与原来的 moving window 谱图几乎完全相同，但同时引入了符号的变化来反映一维谱图的变化方向。异步谱通过二阶导数转换，可反映出谱图变化更为精细的信息。PCMW 谱图的判断规则如下：在外扰变量为增量的情况下，同步谱为正表示光谱强度增加，同步谱为负表示光谱强度减小；异步谱为正表示光谱强度变化为一凸形变化，异步谱为负表示光谱强度变化为一凹形变化。

目前二维相关光谱及其衍生技术——PCMW 技术已广泛应用于各种分子探针光谱（如 IR，Raman，NMR，UV-Vis，GPC 等），但整体上来说在红外光谱上应用最为成功。这主要是因为红外光谱的信噪比相对较高，并且具有高灵敏度、高选择性和非破坏性的特点，可以提供关于分子结构、构象和链段运动等非常重要而丰富的信息。但同时红外光谱的谱峰重叠严重，解析起来较为困难，二维相关光谱的引入可以很好地解决这一问题。

2. 相关工作介绍

1）二维相关红外光谱用于研究甲壳型液晶聚合物的组装机理

甲壳型液晶聚合物是周其凤教授在 1987 年首先提出并加以研究的一类具有

刚性链性质的侧链型液晶聚合物[123]。区别于其他类型的侧链型液晶聚合物，其液晶基元和主链间的间隔基很短或以共价键直接相连，这种独特的连接方式使得大体积且高密度的侧基与主链共同形成超分子“圆柱体”结构，但目前对其液晶相变过程中分子水平组装机理的研究还非常有限。

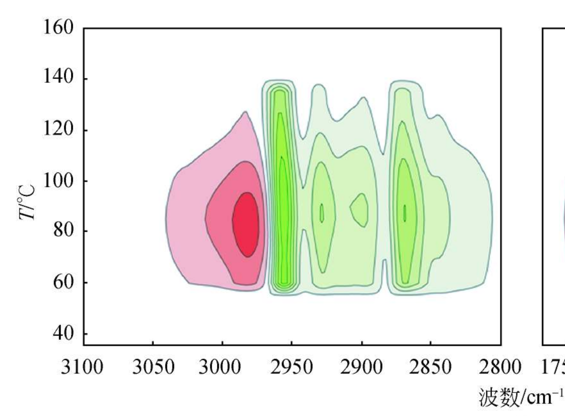
武培怡课题组利用二维相关红外光谱对一类典型甲壳型液晶聚合物液晶相的发展机理进行了探讨[124]。研究分子为聚（乙烯基对苯二甲酸二对甲氧基苯酯）（PMPCS），结构式如图 4.45 所示。二维分析结果表明主链和侧链同样对液晶相的形成有着自己的贡献：液晶相形成之前，侧链对温度的响应较快，而液晶相形成之后主链有着更快的温度响应。也就是说，在液晶相形成前后存在着一个主链与侧链之间运动传递的过程，如图 4.45 中箭头所示。

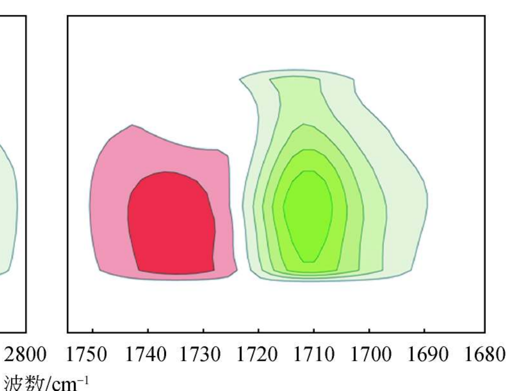
图 4.45　PMPCS 的化学结构

箭头表示中间相形成后 PMPCS 中的官能团运动传递顺序

然而，研究发现如果将甲壳型液晶聚合物的侧基末端替换为柔性的烷基链，它仍然可以组装形成二维柱状六方相[125]。其代表聚合物为聚（乙烯基对苯二甲酸二丁酯）（PDBVT，其结构式可参见 156 页图 4.49）。这是一类较少见的不含液晶基元但仍具有液晶性的聚合物。本课题组同样对这样一类分子的液晶相形成机理进行了细致的研究[126]。

图 4.46 为 PDBVT 在升温过程中 C—H 及 C ═O 伸缩振动区域的 PCMW 同步





波数/cm⁻¹

(a)

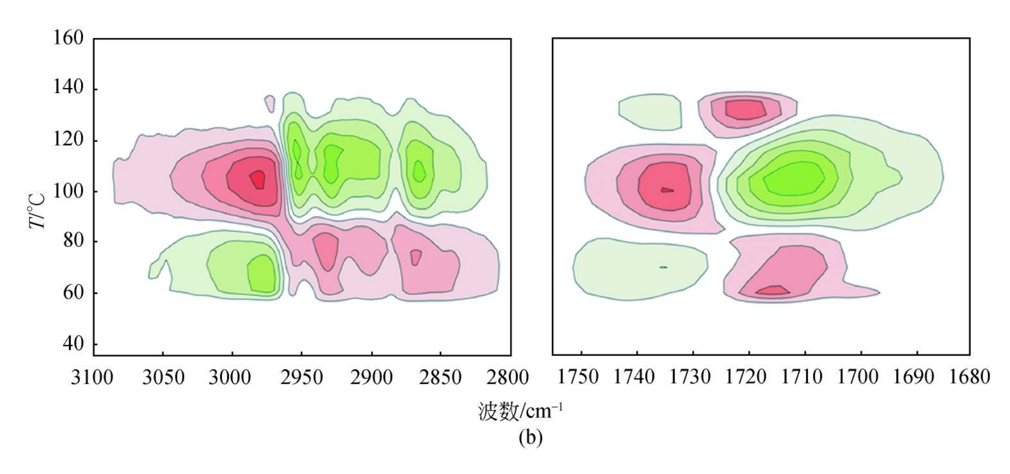


图 4.46　PDBVT 在升温过程中 C—H 及 C ═O 伸缩振动区域的 PCMW 同步谱（a）和异步谱（b）

谱和异步谱。我们从 PCMW 同步谱中很容易地读出 PDBVT 的相变温度为 90℃，而结合异步谱武培怡课题组判断升温过程中 PDBVT 光谱强度呈现一种“S 形”上升或“反 S 形”下降的趋势，这两种变化的转折点分别在 70℃ 和 110℃，即 PDBVT 的液晶相变温度区间。

对 70 ~ 110℃ 这一相变温度区间内的谱图进行二维相关分析，得到相应的二维相关同步谱和异步谱，如图 4.47 所示。从中判断谱峰次序为 1731 cm^{-1} → 2841 cm^{-1} → 3041 cm^{-1}，2985 cm^{-1} → 1712 cm^{-1} → 2870 cm^{-1} → 2956 cm^{-1} → 2930 cm^{-1} → 2898 cm^{-1}，2910 cm^{-1} → 2940 cm^{-1}，即 ν(C ═O)(1731 cm^{-1})→ $\nu_s(CH_2)$ → ν_{Ar}，$\nu_{as}(CH_3)$(无序)→ ν(C ═O)(1712 cm^{-1})→ $\nu_s(CH_3)$ → $\nu_{as}(CH_3)$ → $\nu_{as}(CH_2)$(侧基)→ ν(CH)(主链)，$\nu_{as}(CH_2)$(侧基)→ $\nu_{as}(CH_2)$(侧基)(无序)。如果不考虑振动模式，此次序为 C ═O → CH_2 → 亚苯基，CH_3 → CH （主链）。也就是说，PDBVT 液晶相的形成过程以 C ═O 为起点，并逐渐地向主链和侧基末端传递，如图 4.48（a）中箭头所示。

如果单独考虑振动模式，武培怡课题组发现在液晶相形成过程中 C—H 对称伸缩振动要先于其不对称伸缩振动，而液晶相形成之前则相反。根据这种振动模式与主链方向之间的关系［如图 4.48（b）所示］，武培怡课题组得出了 PDBVT 在升温过程中分子层面的组装机理：温度较低时，PDBVT 分子主链处于无规线团状态，温度上升分子主链逐渐解缠结而纵向伸展，稍后发生横向扭转，最终导致二维柱状六方相的形成，在形成过程中由于侧基密度过大仍会发生分子主链轻度的伸展，如图 4.48（c）所示。

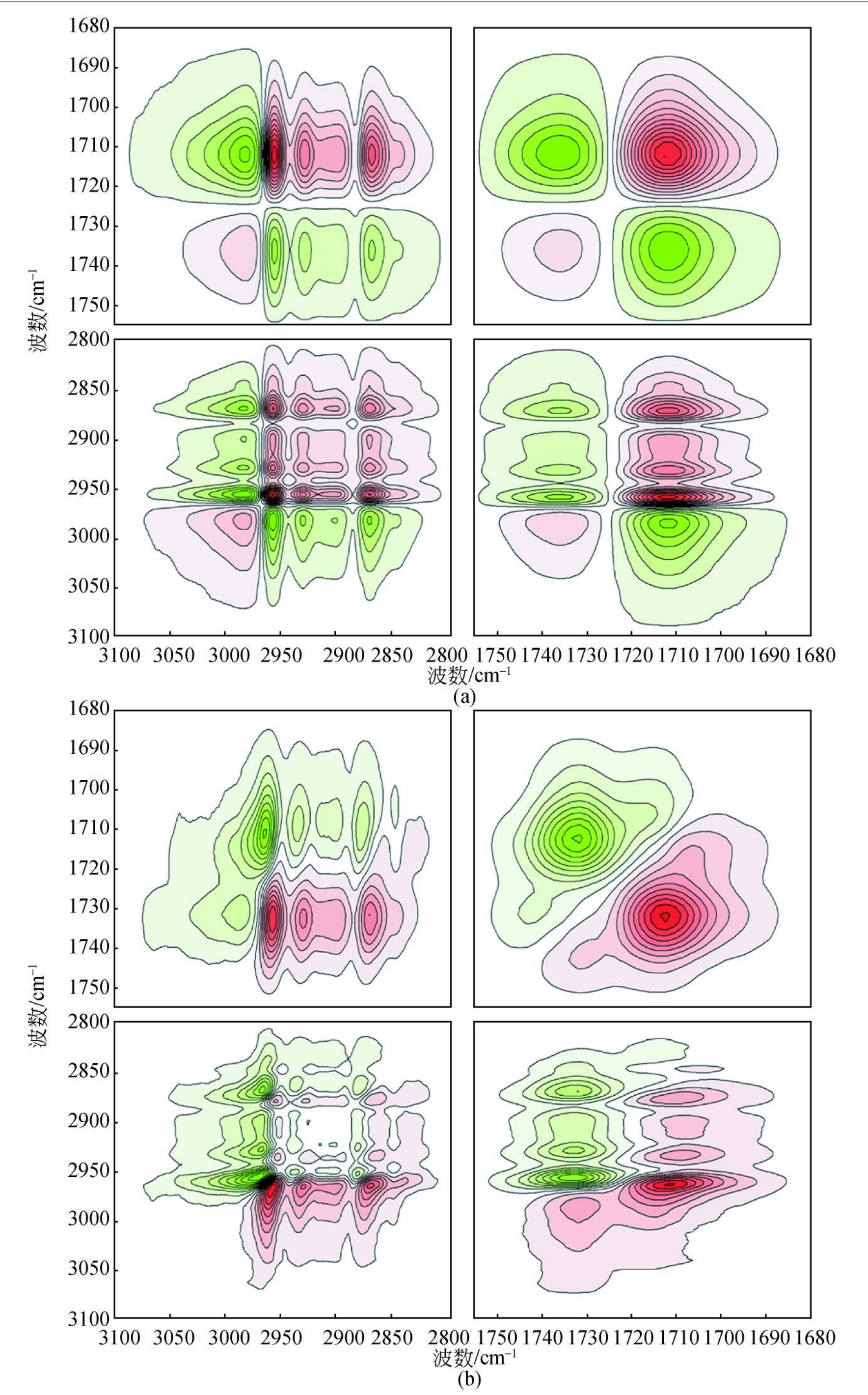


图 4.47　PDBVT 在 70～110℃这一相变温度区间内 C—H 及 C═O 伸缩振动区域的 PCMW 二维相关同步谱（a）和异步谱（b）

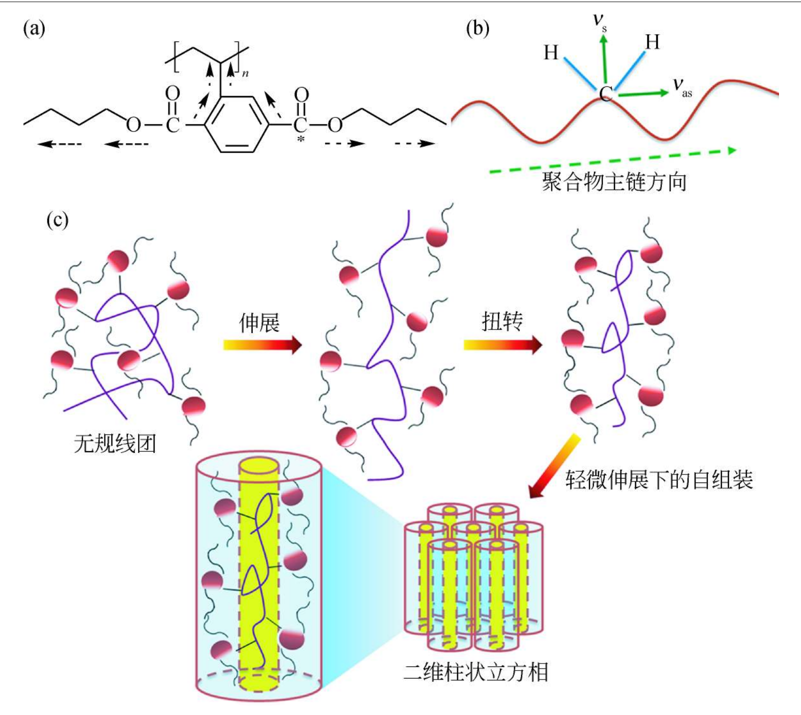


图 4.48　（a）70～110℃二维 Φ_H 相形成温度区间内的基团运动传递顺序，* 表示出发点，虚线箭头表示传递方向；（b）对称和非对称 C—H 伸缩振动模式与聚合物主链方向之间的关系；（c）升温过程中 PDBVT 在二维 Φ_H 相形成时的自组装过程示意图

羰基作为分子运动的起点，对液晶相的形成有着至关重要的作用。因而，武培怡课题组结合分子动力学模拟及光谱分析对图 4.47 中的 C ═O 谱峰裂分现象进行了研究[127]。研究发现，PDBVT 液晶相的形成过程同时伴随着邻位 C ═O 的翻转，而间位 C ═O 的翻转仅引起了较小的光谱变化，如图 4.49 所示。

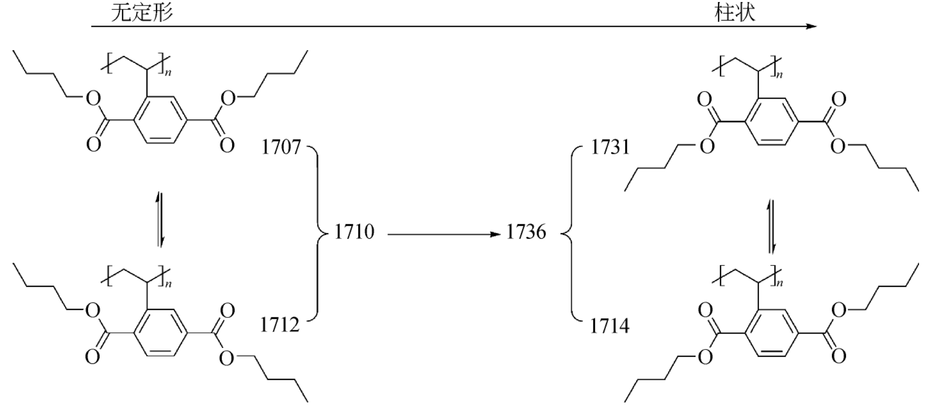


图 4.49　不同构象的 PDBVT 在二维 Φ_H 相形成过程中的转变示意图及它们所对应的频谱分配

图中数值的单位为 cm^{-1}

2）二维相关红外光谱用于研究水溶性聚合物的相变行为

某些水溶性聚合物的水溶液具有特殊的相变行为，即在超过某一温度后便从一个透明的溶解状态转变成为浑浊的胶束状态，继续升高温度有可能导致该胶束聚集成为沉淀。具有此性质的典型聚合物有 PVME（聚甲基乙烯基醚），PNIPAM［聚（*N*，*N*-异丙基丙烯酰胺）］，PEtOX（聚乙基唑啉），PEO-*b*-PPO-*b*-PPO 三嵌段聚合物等。相应的转变温度被称为低临界溶解温度（LCST）。

武培怡课题组运用二维相关红外光谱分别对 PVME[128] 和 PNIPAM[129] 的均相水溶液进行了研究，发现这两种聚合物在升温相变过程中均发生了两步的脱水过程。以 PNIPAM 为例，在升温过程中，侧基末端的甲基首先发生两步的脱水反应，之后侧基 N—H 和 C ═O 与水分子之间形成的氢键逐渐发生断裂，同时伴随着 PNIPAM 分子链间的氢键生成（如图 4.50 所示）。降温过程的次序与此相反。

图 4.50　升温过程中 D_2O 质量分数为 20% 的 PNIPAM 溶液中官能团的动力学过程

此外，武培怡课题组还采用二维相关红外光谱对 PNIPAM 水凝胶的体积相变机理[130]进行了研究，结果发现升温过程中 PNIPAM 水凝胶发生塌缩的驱动力来自于分子间氢键的生成；而降温过程中 PNIPAM 水凝胶发生溶胀的驱动力来自于水分子的扩散（如图 4.51 所示）。

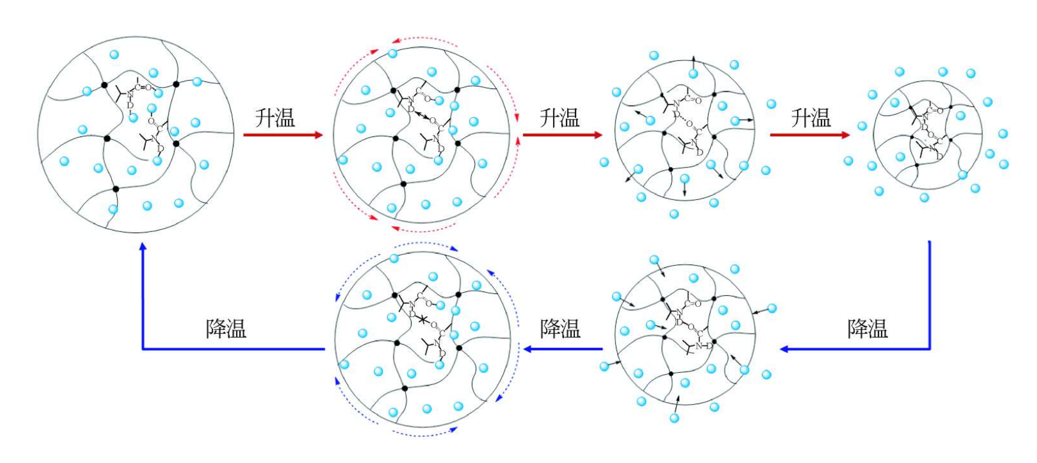


图 4.51　PNIPAM 水凝胶塌缩和溶胀的热力学过程

参 考 文 献

[1] 沈德言．红外光谱法在高分子研究中的应用．北京：科学出版社，1982.

[2] Griffiths P R. Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy. New York：John Wiley & Sons，Inc.，1975.

[3] Hart W W，Painter P C，Koenig J L，Coleman M M. Appl Spectrosc，1977，31：220.

[4] 岛内武彦．红外线吸收光谱解析法．金日光译．北京：科学出版社，1960：59.

[5] 刘淮滨，李小平，史乃玲．傅里叶变换红外光谱的应用研究．吉林：吉林大学出版社，1989.

[6] Koenig J L. Appl Spectrosc.，1975，29：293.

[7] Koenig J L，Antoon M L. Appl Spectrosc，1978，32：344.

[8] Koenig J L，Antoon M L. Appl Opt，1978，17：1374.

[9] Lin S C，Bulkin B J，Pearce E M. J Polym Sci，1979，17：3132.

[10] Coleman M M，Painter P C. J Macromol Sci，Reus Macromol Chem，1978，C16（2）：197.

[11] Tabb D L，Koenig J L. Macromolecules，1975，8：929.

[12] Coleman M M，Zarian J. J Polym Sci，Polym Lett Ed，1977，15：745.

[13] 杨小震，朱善农，李晋．化学通报，1987，9：63.

[14] 朱善农．高分子材料的剖析．北京：科学出版社，1988.

[15] Koenig J L. Spectroscopy of Polymers. Washington D C：American Chemical Society，1992.

[16] Horlick G. Anal Chem, 1973, 45: 319.
[17] Honigs D E, Hieftje G M, Hirschfeld T. Appl Spectrosc, 1984, 38: 317.
[18] Mann C K, Goleniewski J R, Sismanidis C A. Appl Spectrosc, 1982, 36: 223.
[19] Gillette P C, Lando J B, Koenig J L. Anal Chem, 1983, 55: 630.
[20] Ho D N, Christian G D, Davidson E R. Anal Chem, 1978, 50: 1108.
[21] Ho D N, Christian G D, Davidson E R. Anal Chem, 1980, 52: 1071.
[22] Ho D N, Christian G D, Davidson E R. Anal Chem, 1981, 53: 92.
[23] Gianelli M, Bums D H, Callis J B, Christian G D. Anal Chem, 1983, 55: 1858.
[24] Bums D H, Callis J B, Christian G D. Anal Chem, 1986, 58: 2805.
[25] Antoon M K, Koenig J H, Koenig J L. Appl Spectrosc, 1977, 31: 518.
[26] 李培基, 吴国跃, 王英, 杨小震. 分析化学, 1985, 13: 664.
[27] Malinowski E R, Howery D G. Factor Analysis in Chemistry. New York: Wiley, 1980.
[28] Malinowski E R. Anal Chem, 1978, 49: 612.
[29] Rao G R, Zerbi G. Appl Spectrosc, 1984, 38: 795.
[30] Lawton W H, Sylvestre E A. Technometrics, 1971, 13: 617.
[31] Chen J H, Hwang L P. Anal Chem Acta, 1981, 133: 271.
[32] Malinowski E R. Anal Chem Acta, 1981, 134: 129.
[33] Gillette P C, Lando J B, Koenig J L. Anal Chem, 1983, 55: 630.
[34] Stein R S, Yu J P. Appl Spectrosc, 1987, 41: 227.
[35] Stein R S. J Polym Sci, 1958, 31: 327.
[36] Diåčik I, Mitterpach I, Ďurčová O. Chem Zuesti, 1975, 29: 68.
[37] Jamrich M, Diåčik I, Mitterpach I. Faserforsch Textiltech, 1972, 1: 28.
[38] Wolfrm L E, Koenig J L, Grasselli J G. Appl Spectrosc, 1970, 24: 263.
[39] Siesler H W. Macromol Chem, 1975, 176: 2451.
[40] Seymour R W, Allegrezza A E, Cooper S L. Macromolecules, 1973, 6 (6): 896.
[41] Bamrord C H, Hanby W E, Elliott A E. Synthetic Polypeptides. New York: Academic Perss, 1956.
[42] Elliott A E. Proc Roy Soc, 1954, A226: 408.
[43] Fina L J, Koenig J L. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1986, 24: 2509.
[44] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1991.
[45] Noda I, Dowrey A E, Marcott C. Appl Spectrosc, 1988, 42: 203.
[46] Noda I. Appl Spectrosc, 1990, 44: 550.
[47] 薛奇. 高分子材料科学与工程, 1981, 2: 1.
[48] Koenig J L. Acc Chem Res, 1981, 14: 171.
[49] Ishida H, Koenig J L. J Colloid Interface Sci, 1978, 64: 555.
[50] Carlsson D J, Wiles D M. Macromolecules, 1971, 4: 179.
[51] Mirabella F M. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1983, 22: 1283.
[52] Crawrofd B Jr, Goplen T G, Swanson D. Advances in Infrared and Raman Spec-troscopy. New

York: Heydon & Son Ltd, 1980.
[53] Vettegren V I, Tshmel A E. Eur Polym J, 1976, 12: 853.
[54] Kimura F, Umemura J, Takenaka T. Langmuir, 1986, 2: 96.
[55] 梁映秋, 姜玉涛, 田永驰. 物理化学学报, 1991, 7 (1): 72.
[56] Gendreau R M, Winters S, Leininger R I, Fink D, Jakobse R J. Appl Spectrosc, 1981, 35 (4): 353.
[57] Hobbs J P, Sung C S P. Macromolecules, 1983, 16 (2): 193.
[58] Kubelka P, Munk F. J Opt Soc Am, 1948, 38: 448.
[59] Krishnam K, Hill S L, Brown R H. Am Lab, 1980, 12: 104.
[60] Miller J D, Ishida H. Polym Compos, 1984, 5: 1.
[61] Xue G, Ishiad H, Koenig J L, Wheeler D D. Makromoleculare Chemic, 1986, 142: 17.
[62] Michael P F, Griffiths P R. Anal Chem, 1978, 50 (13): 1906.
[63] Greenler R G. J Chem Phys, 1966, 44: 310.
[64] Culler S R, Ishida H. Ann Peu Mater Sci, 1983, 13: 363.
[65] Yoshida S, Ishida H. J Chem Phys, 1983, 78: 6960.
[66] Tompkins H G. Appl Spectrocs, 1976, 30: 377.
[67] Boerio F J, Chen S L, J Colloid Interface Sci, 1980, 73: 176.
[68] Smith D M. Appl Spectrocs, 1987, 41: 853.
[69] Xue G, Dai Q, Jiang S. J Am Chem Soc, 1988, 110: 2393.
[70] Xue G, Jiang S, Huang X, Shi G. J Chem Soc Dalton Trans, 1988, 1487.
[71] Xue G, Ding J, Wu P, Ji G. J Electro and Chem, 1989, 270: 163.
[72] Xue G, Ding J. Appl Surf Sci, 1990, 40: 327.
[73] Xue G, Ding J, Lu P, Dong J. J Phys Chem, 1991, 95: 7380.
[74] Xue G, Shi G, Ding J, Chang W, Chen R. J Adhes Sci Technol, 1990, 4 (9): 723.
[75] Nafie L A, Vidrine D W. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. New York: Academic Press Inc, 1982.
[76] Otto A Z. Phys, 1968, 216: 398.
[77] Ishida Y, Ishida H. Appl Spectrosc, 1986, 58: 2448.
[78] Ishida H. Thin Solid Films, 1987, 154: 271.
[79] Xue G, Liu S, Jin Y, Jiang S. Appl Spectrosc, 1987, 41 (7): 1172.
[80] 薛奇, 丁志峰, 金忆, 游效曾. 高分子学报, 1988, 5: 382.
[81] 孙彪, 薛奇, 董坚, 嵇根定. 化学学报, 1989, 47: 685.
[82] Xue G, Jiang S, Dai Q. Polym Bull, 1986, 15: 363.
[83] Xue G. J Phys Chem Solids, 1986, 47: 609.
[84] 江善根, 刘石英, 朱卫, 沈亚谦, 薛奇. FTIR 应用研究. 吉林: 吉林大学出版社, 1989.
[85] Xue G, et al. Appl Spectrosc, 1987, 41 (2): 264.
[86] Xue G, et al. Appl Spectrosc, 1987, 41 (7): 1172.
[87] 薛奇. 化学通报, 1989, 12: 33.

[88] Bell A G. Am J Sci, 1880, 20: 305.
[89] Busse G, Bullemer B. Infrared Phys, 1978, 18: 631.
[90] Rockley M G. Chem Phys Lett, 1979, 68: 455.
[91] Vidrine W. IR Spectral Lines, 1979, 1 (5): 2.
[92] 李来明, 兰淑琴, 刘瑞琴, 席时权. 化学通报, 1985, 10: 19.
[93] Vidrine D W. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. New York: Academic Press Inc, 1982.
[94] Wong K Y. J Appl Phys, 1978, 49: 3033.
[95] Urban M W, Koenig J L. Appl Spectrosc, 1981, 39 (6): 1051.
[96] Krishman K, Hill S, Hobbs J P, Sung C S P, Appl Spectrosc, 1982, 36 (3): 257.
[97] Krishman K. Appl Spectrosc, 1981, 35: 549.
[98] Chatzi E G, Urban M W, Koenig J L. Macromolecules Chem Macromol Symp, 1986, 599.
[99] McDonald W, Goetler H, Urban M W. Appl Spectrosc, 1989, 43: 1387.
[100] Urban M W, Koenig J L. Vibrational Spectra and Structure. New York: Elseuier Sci, 1990.
[101] Graf R T, Koenig J L, Ishida H. Appl Spectrosc, 1985, 39: 405.
[102] Koenig J L, Antoon M K. J Polym Sci Phys Ed, 1977, 15: 1379.
[103] O'Reilly J M, Mosher R A. J Polym Sci Phys Ed, 1978, 17: 731.
[104] O'Reilly J M, Mosher R. A. Macromolecules, 1981, 14: 602.
[105] Sundararajan P, Flory P J. J Am Chem Soc, 1974, 96: 5025.
[106] Gibbs J H, DiMarzio E A, J Chem Phys, 1958, 28: 373.
[107] Painter P C, Brozoski B A, Cdeman M M. J Polym Sci Phys Ed, 1982, 20: 1069.
[108] Dirlikov S, Koenig J L. Appl Spectrocs, 1979, 33: 555.
[109] Dirlikov S, Koenig J L. Appl Spectrocs, 1979, 33: 551.
[110] Provder T, Neag C A, Carlson G, Kuo C, Holsworth R M. Cure Reaction Kinetics Characterization of Some Mode! Organic Coating Systems by FTIR and Thermal Me-chanical Analysis, in Analytical Calorimetry. New York: Plenum, 1984: 377.
[111] Xue G, Ange Die. Makromol Chem, 1986, 142: 61.
[112] Holland K, Moritz H W. Siesler Polym Bull, 1981, 4: 165.
[113] 董庆平. 光谱学与光谱分析. 1989.
[114] 胡鑫尧. 傅里叶变换红外光谱的应用研究. 1989.
[115] Fateley W G, Koenig J L. J Polym Sci Polym Kett Ed, 1982, 20: 445.
[116] Burcell D J, Lasch J E, Dobrovolny E, Rage N, Domian J, Farris R J, Hsu S L. Appl Spectrosc, 1984, 38: 343.
[117] Yaniger S I, Vidrine D W. Appl Spectrosc, 1986, 40: 174.
[118] Lu F J, Hsu S L. Polymer, 1984, 25: 1247.
[119] Noda I. Bull Am Phys Soc, 1986, 31: 520.
[120] Noda I. Appl Spectrosc, 1993, 47: 1329.
[121] Thomas M, Richardson H. Vib Spectrosc, 2000, 24: 137 – 146.
[122] Morita S, Shinzawa H, Noda I, Ozaki Y. Appl Spectrosc, 2006, 60: 398.

[123] Zhou Q F, Li H M, Feng X D. Macromolecules, 1987, 20: 233.
[124] Shen Y, Chen E Q, Ye C, Zhang H L, Wu P Y, Noda I, Zhou Q F. J Phys Chem B, 2005, 109: 6089.
[125] Yin X Y, Ye C, Ma X, Chen E Q, Qi X Y, Duan X F, Wan X H, Cheng S Z D, Zhou Q F. J Am Chem Soc, 2003, 125: 6854.
[126] Sun S T, Tang H, Wu P Y, Wan X H. Phys Chem Chem Phys, 2009, 11: 9861.
[127] Sun S T, Tang H, Wu P Y. J Phys Chem B, 2010, 114: 3439
[128] Guo Y L, Sun B J, Wu P Y. Langmuir, 2008, 24: 5521.
[129] Sun B J, Lin Y N, Wu P Y, Siesler H. Macromolecules, 2008, 41: 1512.
[130] Sun S T, Hu J, Tang H, Wu P Y. J Phys Chem B, 2010, 114: 9761.

第5章　激光拉曼散射光谱法

拉曼光谱是一种散射光谱，在20世纪30年代，拉曼散射光谱曾是研究分子结构的主要手段。后来随着实验内容的不断深入，拉曼光谱的弱点（主要是拉曼效应太弱）越来越突出，特别是40年代以后，由于红外光谱的迅速发展，拉曼光谱的地位更是一落千丈。

自1960年激光问世并将这种新型光源引入拉曼光谱后，拉曼光谱出现了崭新的局面，目前激光拉曼光谱已广泛应用于有机、无机、高分子、生物、环保等各个领域，成为重要的分析工具。它不仅与红外光谱相配合，可以更完整地研究分子的振动和转动能级，更好地解决有机结构的分析问题。而且由于它的一些特点，如水和玻璃的散射光谱极弱，因而在水溶液、气体、同位素、单晶等方面的应用具有突出的特长。近几年又发展了傅里叶变换拉曼光谱、表面增强拉曼散射、超拉曼、共振拉曼、时间分辨拉曼等新技术，激光拉曼光谱在高分子结构研究中的作用正在与日俱增。

5.1　拉曼散射光谱的基本概念

如第2章所述，拉曼光谱为一种散射光谱。一束频率为 ν_0 的入射光，照射到气体、液体或透明晶体样品上，绝大部分可以透过，大约有0.1%的入射光光子与分子发生碰撞后向各个方向散射。如果这一碰撞不发生能量交换，即称为弹性碰撞，那么散射光的频率与入射光的频率完全相同。但实际上散射光中有0.1%发生光子与分子之间的能量交换，即非弹性碰撞，散射的频率 ν 不再等于入射的频率 ν_0，这种散射则称为拉曼散射。在适当的条件下，可使 ν 与 ν_0 之差的绝对值总是落在红外区。虽然拉曼光谱和红外光谱都能反映出分子振动能级的变化，但是它们的原理却截然不同。

5.1.1　拉曼光谱与分子极化率的关系

如果把分子放在外电场中，分子中的电子向电场的正极方向移动，而原子核却相反，向电场的负极方向移动，因此分子内部产生一个诱导偶极矩（μ_i）。诱导偶极矩与外电场的强度（E）成正比，比例常数 α 称为分子极化率，如第2章

式（2.11）所示。所有的分子，即使它们没有永久偶极矩，也都有不为零的极化率。

前面已经讲过，分子某一简正振动能否显示红外活性，取决于振动时有无偶极矩的变化，而拉曼活性则与该分子的诱导偶极矩变化有关。从式（2.11）可以看出，当外电场固定时，诱导偶极矩的改变，依赖于分子振动时极化率的变化。因此拉曼散射强度则与极化率 α 成正比例关系。

分子特定简正振动所引起的极化率变化的大小，可以定性地用振动所通过的平衡位置两边电子云形状差异的程度来估计。差异程度越大，表明电子云相对于骨架移动越大，极化率 α 就越大，此时应表现出强的拉曼散射。例如二硫化碳分子有 3×3－5＝4 个简正振动，如图 5.1 所示，ν_1 是对称伸缩振动频率，该振动没有偶极矩的变化，因此为红外非活性。但是通过振动平衡位置前后电子云形状差异甚大，所以极化率变化较大，因此对称伸缩振动显示拉曼活性。ν_2 是不对称伸缩振动，ν_3 是弯曲振动，它们都有偶极矩的变化，所以 ν_2，ν_3 都显示红外活性。但是它们的平衡位置两边电子云的形状却相同，所以为拉曼非活性。ν_4 为面外弯曲振动，与 ν_3 是简并的（图中未示出）。

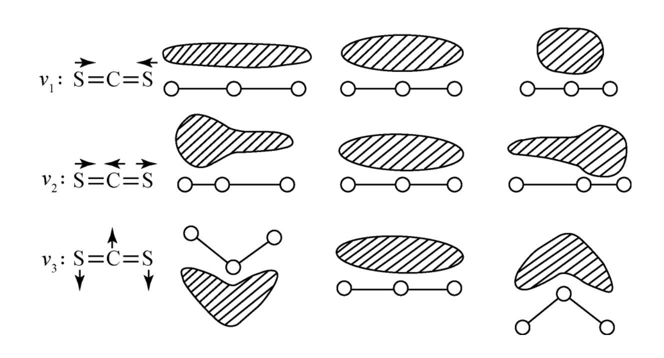


图 5.1　二硫化碳的振动及其极化率的变化

ν_1—对称伸缩振动；ν_2—反对称伸缩振动，ν_3—面内变曲振动

5.1.2　去偏振度

大多数的光谱只有两个基本参数，即频率和强度。但是拉曼光谱还有一个参数，即去偏振度（depolarization ratio）。激光是偏振光。一般有机化合物都是各向异性的。当激光与样品分子碰撞时，可散射出各种不同方向的偏振光，如图 5.2 所示。

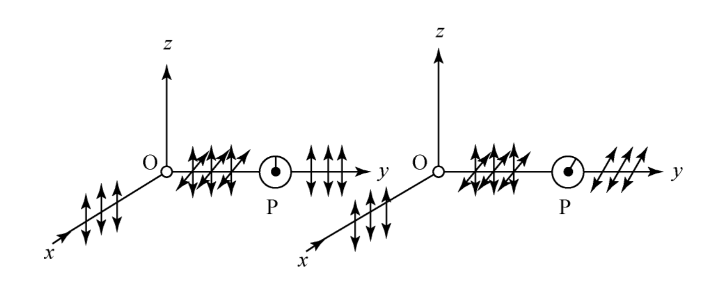


图 5.2　分子对激光的散射与去偏振度的测量

P—偏振器；O—不对称分子

当入射激光沿 x 轴方向与分子 O 相遇时，使分子激发，散射出不同方向的偏振光。若在 y 轴方向上放置一个偏振器 P，当偏振器与激光方向平行时，则 zy 平面上的散射光可以透过；若偏振器与激光方向垂直时，则 xy 平面上的散射光可以透过。

设 $I_{\perp}$ 为偏振器在垂直方向时的散射光强度，$I_{/\!/}$ 为偏振器在平行方向时的散射光强度，两者之比定义为去偏振度 ρ。

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{/\!/}} \tag{5.1}$$

去偏振度与分子的极化率有关。若分子是各向同性的，则分子在 x、y、z 三个空间取向的极化率都相等。若令 $\bar{\alpha}$ 为极化率中的各向同性部分，$\bar{\beta}$ 为极化率中的各向异性部分，则

$$\rho = \frac{3\bar{\beta}^2}{45\bar{\alpha}^2 + 4\bar{\beta}^2} \tag{5.2}$$

对球形对称振动来说，$\bar{\beta}=0$，因此去偏振度 $\rho=0$，即 ρ 值越小，分子的对称性越高。若分子是各向异性的，则 $\bar{\alpha}=0$，$\rho=0.75$，即分子是不对称的。由此可见，测定拉曼线的去偏振度，可以确定分子的对称性。图 5.3 为 CCl_4 的拉曼偏振光谱。

在 459cm^{-1} 处的拉曼谱带，去偏振度 ρ 为 0.007，该谱带对应的是 CCl_4 的完全对称的伸缩振动；而在 314cm^{-1}，218 cm^{-1} 的谱带，去偏振度 ρ 为 0.75，对应于非对称性的伸缩振动。

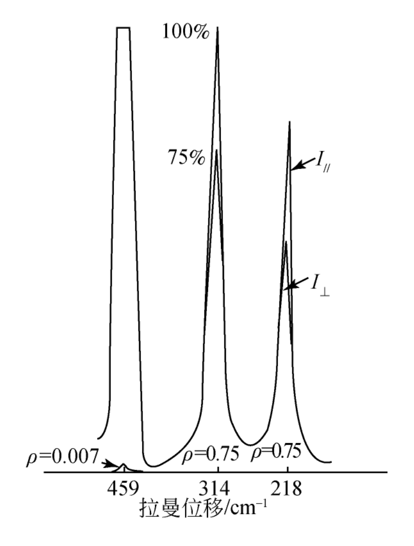


图 5.3　CCl_4 的拉曼偏振光谱

5.1.3　拉曼光谱与红外光谱的区别

拉曼效应产生于入射光子与分子振动能级的

能量交换。在许多情况下，拉曼频率位移的程度正好相当于红外吸收频率。因此，红外测量能够得到的信息同样也出现在拉曼光谱中。但是某些振动模式仅仅呈现红外活性，而另一些振动模式也只有在拉曼光谱中才能有谱带。这些光谱的差别，对于测量分子的结构有极大的帮助，这也是人们对拉曼光谱感兴趣的主要原因之一。一般来说，分子的对称性越高，红外与拉曼光谱的区别就越大，非极性官能团的拉曼散射谱带较为强烈，极性官能团的红外谱带较为强烈。例如，许多情况下 C ═C 伸缩振动的拉曼谱带比相应的红外谱带更为强烈，而 C ═O 伸缩振动的红外谱带比相应的拉曼谱带更为显著。对于链状聚合物来说，碳链上的取代基用红外光谱较易检测出来，而碳链的振动用拉曼光谱表征更为方便。

红外光谱与拉曼光谱在研究聚合物时的区别可以用聚乙烯为例加以说明。图 5.4 为线型聚乙烯的红外光谱及拉曼光谱[1]。

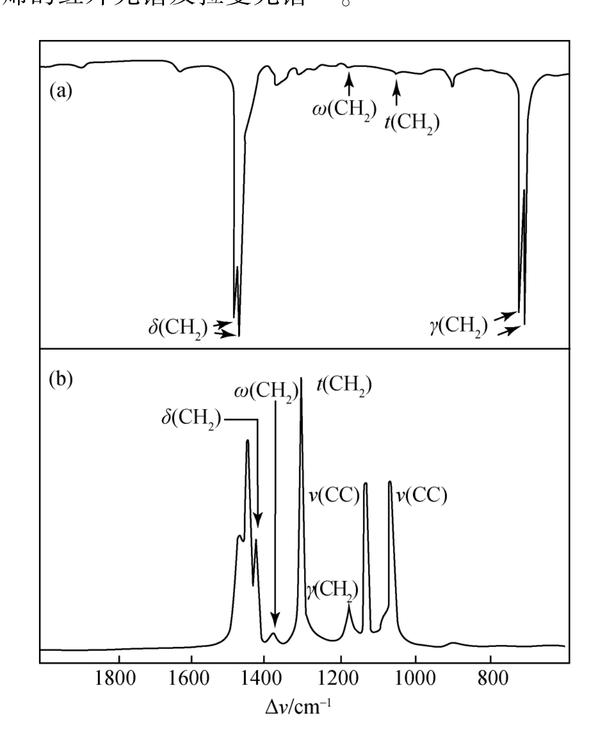


图 5.4　线型聚乙烯的红外光谱（a）及拉曼光谱（b）

聚乙烯分子具有对称中心，红外光谱与拉曼光谱应当呈现完全不同的振动模式，事实上确实如此。在红外光谱中，CH_2 振动为最显著的谱带；而拉曼光谱中，C—C 振动有明显的吸收。

图 5.5 为聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）的红外光谱及拉曼光谱。拉曼光谱中呈现了明显的芳环的 C—C 伸缩振动模式，而红外光谱中最强谱带为 C ═O 及

C—O 振动模式[2]。拉曼谱图中出现了荧光背景，对聚合物样品的检测较为不利，其消除方式将在以后讨论。图 5.6 为聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）的红外光谱及拉曼光谱[2]。在 PMMA 拉曼光谱的低频率区，出现了较为丰富的谱带信号，而其红外光谱的同一区域中的谱带信息却很弱。此外，与 PET 光谱类似，PMMA 红外光谱的 C ═O 及 C—O 振动模式有强烈的吸收，而 C—C 振动模式在拉曼光谱中较为显著。

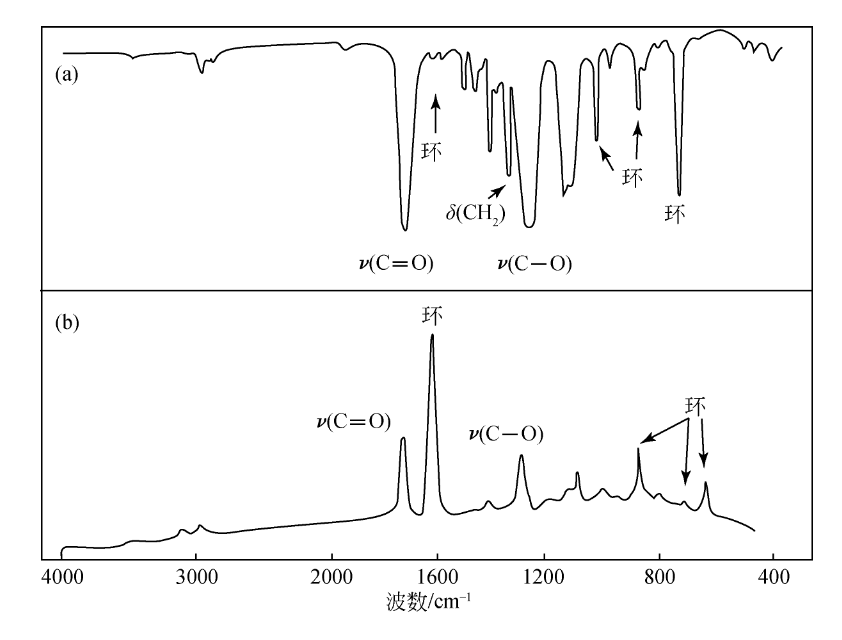


图 5.5　PET 的红外光谱（a）及拉曼光谱（b）

与红外光谱相比，拉曼光谱具有下述优点：

（1）拉曼光谱是一个散射过程，因而任何尺寸、形状、透明度的样品，只要能被激光照射到，就可直接用来测量。由于激光束的直径较小，且可进一步聚焦，因而极微量的样品都可测量[3]。

（2）由于拉曼效应可用光导纤维传递，因而可进行远距离测量[4]，但是红外光用光导纤维传递时，能量损失较大，因而红外测量的距离要比拉曼小得多。

（3）水是极性很强的分子，因而其红外吸收非常强烈。但水的拉曼散射却极微弱，因而水溶液样品可直接进行拉曼光谱测量，这对生物大分子的研究非常有利。用拉曼光谱研究水溶性聚合物及表面活性剂，也取得不少有意义的结果。此外，玻璃的拉曼散射也较弱，因而玻璃可作为理想的光学窗口材料，例如液体或粉末固体样品可放于玻璃毛细管中测量。

（4）同一拉曼光谱装置可同时测量低频区及中红外区的散射光，而远红外

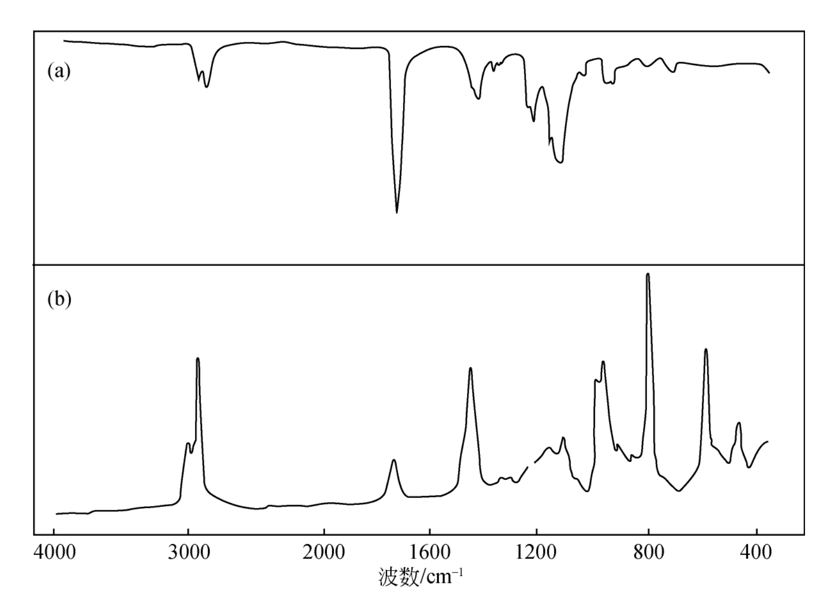


图 5.6　PMMA 的红外光谱（a）及拉曼光谱（b）

光谱的测量，需要更换光束分裂器及检测器。

（5）对于聚合物及其他分子，拉曼散射的选择定则的限制较小，因而可得到更为丰富的谱带。S—S，C—C，C ═C，N ═N 等红外吸收较弱的官能团，在拉曼光谱中信号较为强烈。

用拉曼光谱研究高分子样品的最大缺点是荧光散射，但采用傅里叶变换拉曼光谱仪，可以克服这一缺点。

5.1.4　实验方法

激光拉曼光谱仪的基本组成有激光光源，样品室，单色器，检测记录系统和计算机五大部分。单色器和检测记录系统在此不作详细介绍。

1. 激光光源

激光是原子或分子受激辐射产生的。激光和普通光源相比，具有以下几个突出的优点：

（1）具有极好的单色性：激光是一种单色光，例如氦氖激光器发出的 6328Å 的红色光，频率宽度只有 9×10^{-2}Hz。

（2）具有极好的方向性：激光几乎是一束平行光，例如红宝石激光器发射的光束，其发散角只有 3′多。

（3）激光是非常强的光源：由于激光的方向性好，所以能量能集中在一个

很窄的范围内，即激光在单位面积上的强度远远高于普通光源。

由于激光的这些特点，它是拉曼散射的理想光源。被激发的拉曼谱线比较简单，易于解析。且激光是偏振光，测量偏振度较为容易。

拉曼光谱中最常用的是 He-Ne 气体激光器。受激辐射发生于 Ne 原子的两个能态之间，He 原子的作用使 Ne 原子处于最低激发态的粒子与基态粒子数发生反转，这是粒子发生受激辐射、发出激光的基本条件。He-Ne 激光器是激光拉曼光谱仪中较好的光源，比较稳定，其输出激光波长为 6328Å，功率在 100mW 以下。

Ar^+ 激光器是拉曼光谱仪中另一个常用的光源。这种激光器可在 4880Å，1965Å 和 5145Å 输出三条很强的激光，功率可达 3W。Ar-Kr 激光器给出 5682Å 及 6471Å 两条激光。染料激光器发出的激光波长则可在一定范围内进行调节。

2. 样品的放置方法

为了提高散射强度，样品放置方式非常重要。气体样品可采用内腔方式，即把样品放在激光器的共振腔内；液体和固体样品则是放在激光器的外面，如图 5.7 所示。

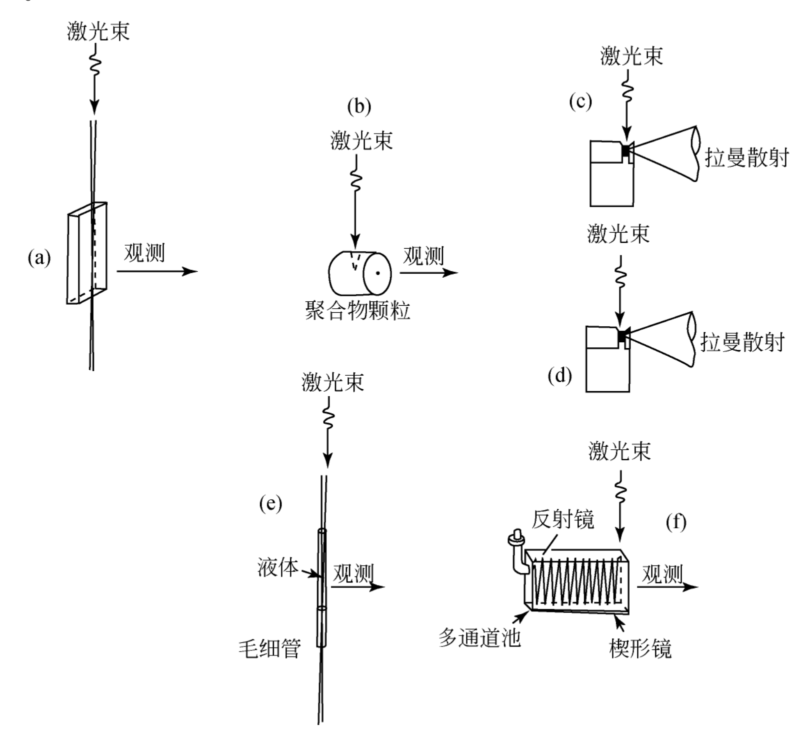


图 5.7　各种形态样品在拉曼光谱仪中的放置位置

（a）透明固体；（b）半透明固体；（c）粉末；（d）极细粉末；（e）液体；（f）溶液

在一般情况下，气体样品采用多路反射气槽；液体样品可用毛细管、多重反射槽；粉末样品可装在玻璃管内，也可压片测量。

3. 计算机技术在拉曼光谱中的应用[5]

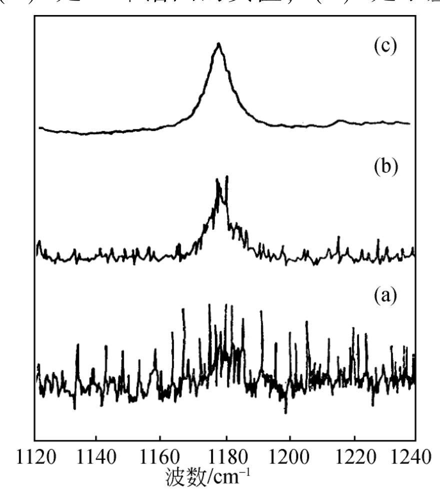
计算机控制的拉曼光谱仪可使光谱工作者更有效地运用这种仪器，并获得更多的以及用普通直观方法难以得到的信息，此外还能自动纠正人为的误差。计算机的应用主要是仪器的自动化和数据处理两个方面。

（1）信号平均（signal average）：对于一些拉曼散射特别弱的样品，所得到的拉曼光谱的信号和噪声几乎相等，无法可靠地识别出拉曼谱带。解决这个问题的一个方法是信号平均，即用多次扫描，把每次得到的光谱累加。累加的信号随扫描次数（N）的增加而增加 N 倍。噪声是随机的，它的增加倍数是扫描次数（N）的平方根。通过信号平均得到的信号/噪声比（简称信噪比）是

$$\frac{\text{信号增长}}{\text{噪声增长}} = \frac{N}{\sqrt{N}} = \sqrt{N} \tag{5.3}$$

可见总的信噪比是扫描次数的平方根。图 5.8 是苯的 1178cm^{-1} 谱带使用这种方法所显示的效果。

（2）示差光谱法：测定一个样品中所含有的微量成分或杂质往往是十分重要的。用计算机可以消除其他组分或杂质谱的干扰。图 5.9 是 $CHCl_3$ 和 CCl_4 按 1∶10的体积比相混的拉曼光谱及示差光谱。图中，（a）是混合体系的谱图，（b）是CCl_4 谱图的负值，（c）是示差谱，（d）是整形后的 $CHCl_3$ 谱图。



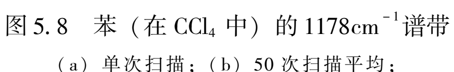


图 5.8　苯（在 CCl_4 中）的 1178cm^{-1}谱带

（a）单次扫描；（b）50 次扫描平均；（c）900 次扫描平均

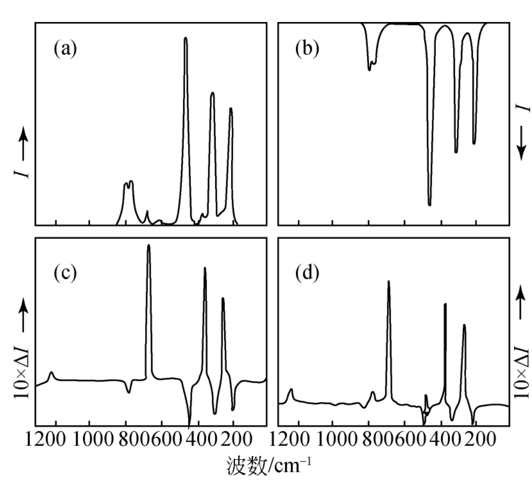


图 5.9　$CHCl_3$（在 CCl_4 中）的示差光谱图

（3）去偏振度的测量：对某一样品，用计算机分别采集 $I_{//}$ 和 $I_{\perp}$ 两幅光谱（见 5.1.2 节），然后求这两幅谱图的比值。显然，用手工计算是很费时的，用计算机只需几秒钟就能完成全部计算。图 5.10 为 CH_3NO 的去偏振度的谱图。

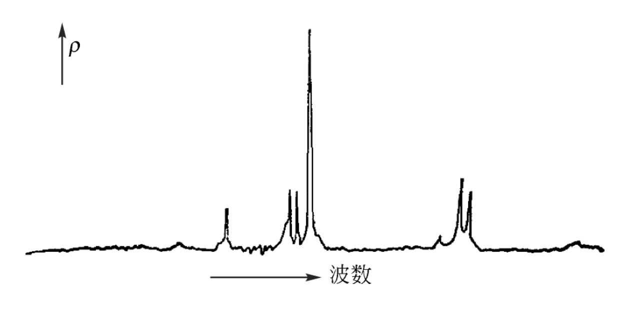


图 5.10　CH_3NO 在 50～1815cm^{-1}的去偏振度的谱图

（4）数字滤波（digital filtering）：数字滤波技术是将作为时间的线性函数采集的数据谱通过快速傅里叶变换，把其中有选择的一些频带滤掉而消除仪器或实验的人为误差。在实践中常常兼用数字滤波和示差光谱两种技术。这种方法又称为褶合示差光谱法（convolution difference spectroscopy）。图 5.11（a）是甲苯吸附在水泡沸石上的拉曼光谱。在这张谱图里包含有常遇到的荧光，图 5.11（b）是由 5.11（a）通过数字滤波而得到的结果；从原始谱图［图 5.11（a）］减去滤波后的谱图［图 5.11（b）］，可以得到扣除荧光背景的真实谱图［图 5.11（c）］。

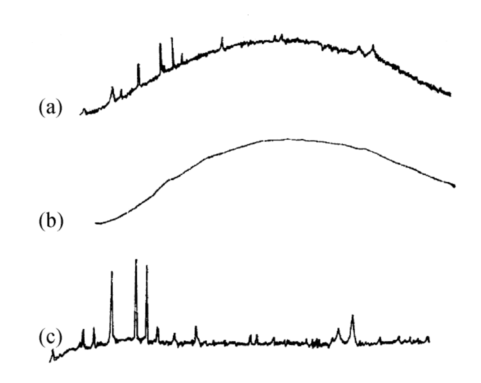


图 5.11　（a）甲苯吸附在水泡沸石上的拉曼光谱（200～3800cm^{-1}）；
（b）（a）经数字滤波后的谱图；（c）甲苯的原始谱图减去背景的真实谱图

（5）平滑（smooth）：用信号平均方法可以提高信噪比，但费时太多，用最小二乘法可以进行光谱平滑，达到提高信噪比的目的。图 5.12 显示了平滑的效果。

（6）曲线分解（curve resolution）：由于谱线的重叠而使光谱分析发生困难，

应用曲线分解技术，可分解重叠的谱带。图 5.13 表示 $AgNO_3$ 的三个重叠谱带的分解。

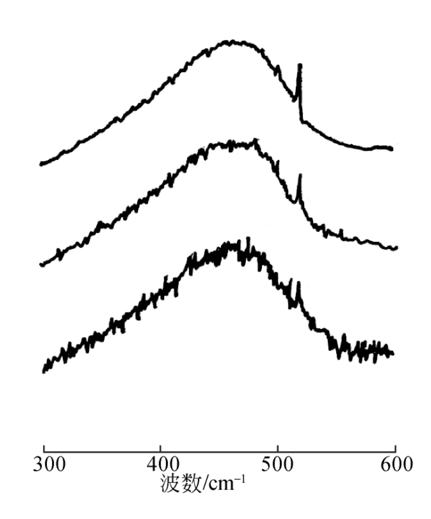


图 5.12　熔融 Na_2S_2 拉曼谱带的平滑处理

下：原始图谱；中：9 点平滑；上：25 点平滑

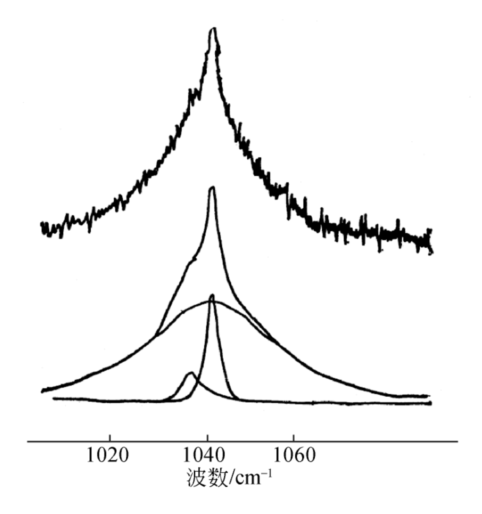


图 5.13　$AgNO_3$ 拉曼谱带的分解

5.1.5　共振拉曼效应

当激发光频率和分子内某一结构或基团的电子能吸收频率相同时，则对应这一结构或基团振动能级跃迁的拉曼散射强度可提高 10^3 ~ 10^6 倍，这就是共振拉曼效应（resonance raman effect）[6]。当激发光频率远离其电子能级的吸收频率时，即正常散射的情况，这种散射谱带的强度可能是很弱的，随着激发光频率逐渐接近于电子最大吸收，共振拉曼谱带的强度逐渐增强。当激发光频率和电子吸收最大的频率一致时，有最大的散射强度。若采用可调脉冲 UV 激光光源，可激发染料激光器在 2170 ~ 4500Å 发射激光，因而可较容易地获得共振拉曼效应。普通拉曼及傅里叶变换拉曼光谱需要较强的激光光源，而共振拉曼光谱只需几毫瓦功率的光源即可。在测量共振拉曼光谱时，受共振激发的振动一般是全对称的，而且仅与被激发的电子发色官能团有关，因而共振拉曼光谱被大大地加以简化。此外，当分子受激跃迁至较高的电子能态时，还能湮没荧光现象，因而共振拉曼光谱还可避免普通拉曼散射常遇到的荧光现象的干扰[7]。

由于共振拉曼散射技术有很高的灵敏度，因而对于研究在很稀的溶液中的生色基团提供了一个很灵敏的方法，有时检测灵敏度可达 20ppb①，本节着重介绍

---

①　ppb 为非法定用法。一般可改为“$\times 10^{-9}$”，也可根据具体情况改为诸如 $ng \cdot g^{-1}$，$\mu g \cdot L^{-1}$，$nL \cdot L^{-1}$ 等。

共振拉曼散射技术在聚合物研究中应用的两个例子。

1. 聚乙烯醇和碘的复合物

Inagaki 等[8]研究了聚乙烯醇和碘的复合物的共振拉曼光谱。他们选择两种不同聚合度的聚乙烯醇样品Ⅰ和样品Ⅱ。其中，样品Ⅰ的相对分子质量为500，而样品Ⅱ的相对分子质量为2000。在复合物中，由 I_3^- 形成的线型碘分子链被螺旋的聚乙烯醇分子链包围。其可见光谱表明，样品Ⅱ在670nm处有最大吸收，是由于碘和聚乙烯醇的复合结构所致，而样品Ⅰ却有两条吸收谱带和复合结构有关，分别出现在670和490nm。

分别使用氦-氖激光（波长为632.8nm）和氩离子激光（波长为488.0nm）作为激光发光源，测量上述复合物在很稀的水溶液中的拉曼光谱，结果如图5.14所示。

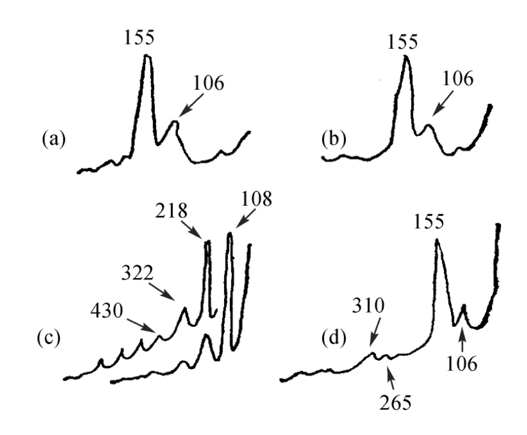


图 5.14　聚乙烯醇-碘复合物在稀的水溶液中的拉曼光谱

（a）样品Ⅰ，氦-氖激光；（b）样品Ⅱ，氦-氖激光；

（c）样品Ⅰ，氩离子激光；（d）样品Ⅱ，氩离子激光

从图中可看到，当使用氦-氖激光光源时，样品Ⅰ和样品Ⅱ的光谱相似，在 $155cm^{-1}$ 的拉曼谱带很强，其归属为 I_3^- 的不对称伸缩振动，跃迁矩平行于碘分子链。在 $106cm^{-1}$ 的谱带较弱，其与 I_3^- 的对称伸缩振动有关，跃迁矩垂直于碘分子链。但使用氩离子激光光源时，样品Ⅱ的光谱变化不大，而样品Ⅰ的光谱发生明显的变化：$155cm^{-1}$ 处的谱带消失，而 $106cm^{-1}$ 处的谱带变得很强（位移到 $108cm^{-1}$）并出现它的一系列倍频谱带，可观察到6次倍频。

这个现象可以用共振拉曼效应来解释，由于670nm谱带的跃迁是平行于碘分子链的，即和 I_3^- 的不对称伸缩振动跃迁矩的方向相同，而490nm谱带的跃迁矩是垂直于碘分子链的，即和 I_3^- 的对称伸缩振动跃迁矩的方向相同。因此当用

632.8nm 光源时，由于和 670nm 的吸收发生共振效应，而引起相应的 155cm^{-1} 拉曼谱带增强；而使用 488.8nm 光源时，则与 490nm 的吸收发生共振。由于样品Ⅰ在 490nm 处吸收最大，可发生共振，使对应的 I_3^- 对称伸缩振动谱带增强；而样品Ⅱ由于在 490nm 处没有最大吸收，该处的吸收是 670nm 谱带的延续，所以其共振现象类似于 632.8nm 处光照射的情况。

2. 热处理的聚氯乙烯

Liebman 等[9] 观察到聚氯乙烯在热处理过程中拉曼光谱发生变化，其结果如图 5.15 所示。

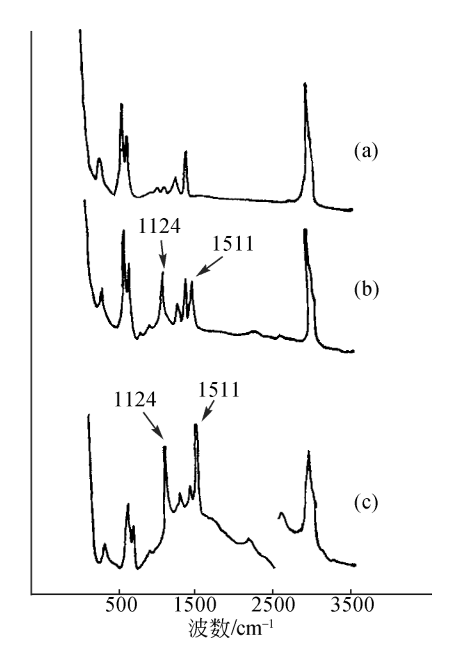


图 5.15　聚氯乙烯的共振拉曼光谱

（a）在 70℃处理 1min；（b）在 130℃处理 130min；（c）在 180℃处理 180min

在比较高的温度下处理，聚氯乙烯的光谱变弱，但在 1511cm^{-1} 和 1124cm^{-1} 处出现很强的拉曼谱带，这个现象可以用共振拉曼效应来解释，在普通情况下，激光光源多是可见光（这个实验中所使用的是氩离子激光的 514.5nm 线），而聚氯乙烯也是无色透明的，因此不会吸收，这时就发生了共振现象，使与生色基团有关的拉曼谱带强度异常增大。已知在 β-胡萝卜素中具有长的共轭双键体系，其共振拉曼谱带位于 1527cm^{-1} 和 1158cm^{-1} 处，这和热处理聚氯乙烯的共振拉曼谱带位置很相近，因此可以认为聚氯乙烯在热处理过程中脱氯化氢而生成微量的共轭双键结构，这微量的共轭双键结构用其他方法很难察觉，而利用共振拉曼效应

则可得到很有用的情报。

5.2　拉曼光谱在高分子结构研究中的应用

5.2.1　振动光谱的选择定则与高分子构象

由于拉曼与红外光谱具有互补性，因而两者结合使用能够得到更丰富的信息。这种互补的特点，是由它们的选择定则决定的，凡具有对称中心的分子，它们的红外吸收光谱与拉曼散射光谱没有频率相同的谱带，这就是所谓的“互相排斥定则”。例如聚乙烯具有对称中心，所以它的红外光谱与拉曼光谱没有一条谱带的频率是一样的。

上述原理有助于推测聚合物的构象。例如聚硫化乙烯（PES）分子链的重复单元为（—$CH_2CH_2SCH_2CH_2$—S—），与 C—C，C—S，S—C，C—C 及 S—C 有关的构象分别为反式、右旁式、右旁式、反式和左旁式。倘若 PES 的这一结构模式是正确的，那它就具有对称中心，从理论上可以预测 PES 的红外光谱及拉曼光谱中没有频率相同的谱带，例如 PES 采取像聚氧化乙烯（PEO）那样的螺旋结构，就不存在对称中心，它们的红外光谱及拉曼光谱中就在频率相同的谱带。实验测量结果发现，PEO 的红外及拉曼光谱有 20 条频率相同的谱带。而 PES 的两种光谱中仅有两条谱带的频率比较接近。因而，可以推论 PES 具有与 PEO 不同的构象，在 PEO 中，C—C 键是旁式构象，C—O 键为反式构象；而在 PES 中，C—C键是反式构象，C—S 键为旁式构象[5]。

分子结构模型的对称因素决定了选择定则。比较理论结果与实际测量的光谱，可以判别所提出的结构模型是否准确。这种方法在研究小分子的结构及大分子的构象方面起着很重要的作用。

5.2.2　高分子的红外二向色性及拉曼去偏振度

图 5.16 为拉伸 250% 的聚酰胺-6 薄膜的红外偏振光谱。图 5.17 为拉伸 400% 的聚酰胺-6 薄膜的拉曼偏振光谱。

在聚酰胺-6 的红外光谱中，某些谱带显示了明显的二向色性特性。它们是 NH 的伸缩振动（$3300cm^{-1}$）、CH_2 的伸缩振动（$3000 \sim 2800cm^{-1}$）、酰胺 Ⅰ（$1640cm^{-1}$）、酰胺 Ⅱ（$1550cm^{-1}$）及酰胺 Ⅲ（$1260cm^{-1}$和 $1201cm^{-1}$）的吸收谱带。其中 NH 伸缩振动、CH_2 伸缩振动及酰胺 I 谱带的二向色性清楚地反映了这些振动的跃迁矩在样品被拉伸后向垂直于拉伸方向取向。酰胺 Ⅱ 及酰胺 Ⅲ 谱带的二向色性显示了 C—N 伸缩振动向拉伸方向取向。聚酰胺-6 的拉曼光谱（图 5.17）的去偏振度研究结果与红外二向色性完全一致。拉曼光谱中 $1081cm^{-1}$谱

带（C—N 伸缩振动）及 1126cm^{-1}谱带（C—C 伸缩振动）的偏振度显示了聚合物骨架经拉伸后的取向[10]。

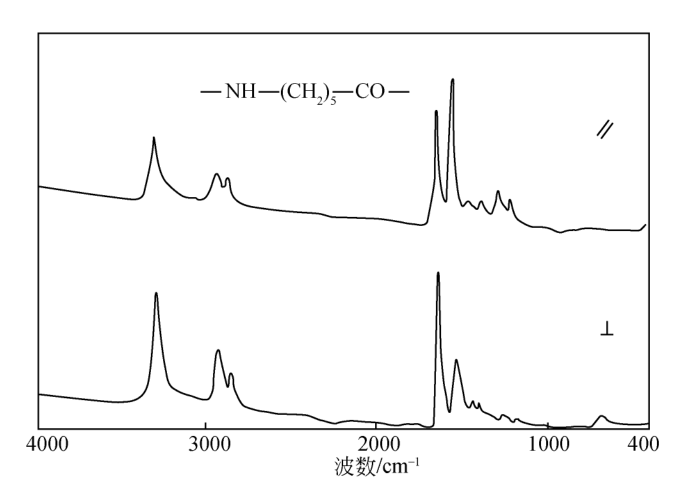


图 5.16　聚酰胺-6 薄膜拉伸 250% 后的红外偏振光谱

// 表示偏振激光电场矢量与拉伸方向平行；⊥ 表示偏振激光电场矢量与拉伸方向垂直

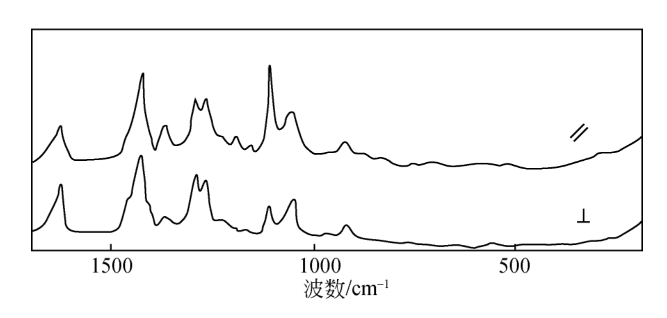


图 5.17　聚酰胺-6 薄膜拉伸 400% 后的拉曼偏振光谱

// 表示偏振激光电场矢量与拉伸方向平行；⊥ 表示偏振激光电场矢量与拉伸方向垂直

图 5.18 及图 5.19 为聚氧化乙烯在拉伸后的红外偏振光谱及拉曼去偏振光谱，可以对光谱的二向色性及谱带的归属作进一步深入研究，结晶状态的聚氧化乙烯形成 7∶2 的螺旋结构，其对称性属于 D_7 点群，其对称要素、简正振动及选择定则如表 5.1 所示。

表 5.1 中，x、y、z 为分子的坐标。其中 z 与拉伸方向一致，由表可见，当偏振方向与 z 轴平行时，A_2 模式呈现较强的红外吸收；当电场矢量与 z 轴垂直时，E_1 模式呈现较强的谱带。在图 5.19 中，$X(zz)Y$ 和 $X(zx)Y$ 等表示入射激光与散射光相对的几何位置。例如 $X(yz)Y$ 的含义为：入射光方向是 X，在 Y 轴观察散射光，括号中的 y 代表入射光的偏振方向，z 代表置于散射光观察方向上的偏

振器的调节方向，因而式（5.1）的去偏振度可以写作为

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{/\!/}} = \frac{I(X(zx)Y)}{I(X(zz)Y)} \tag{5.4}$$

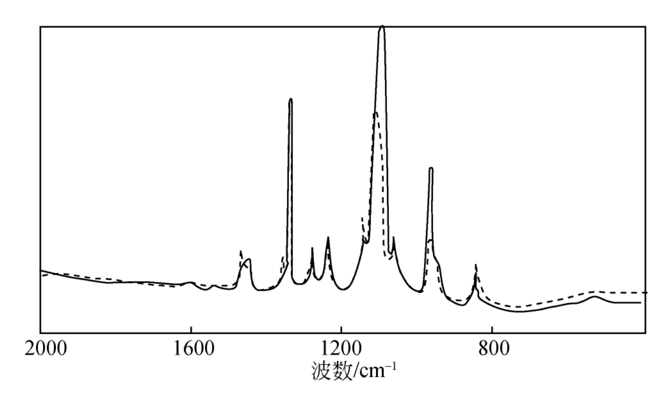


图 5.18　聚氧化乙烯在 320K 拉伸 400% 后的红外偏振光谱

实线表示入射光偏振方向与拉伸方向平行；

虚线表示入射光偏振方向与拉伸方向垂直

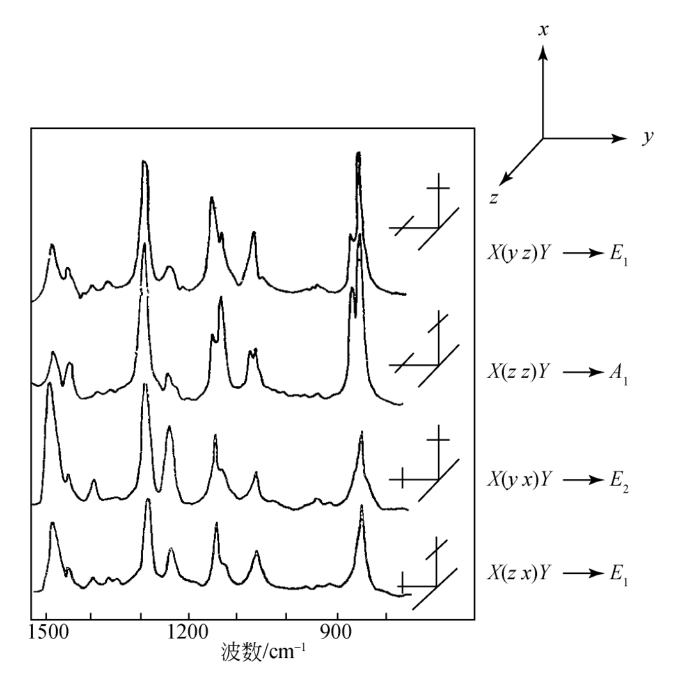


图 5.19　聚氧化乙烯拉伸 1400% 后不同几何形状的拉曼去偏振光谱

比较聚氧化乙烯的红外光谱及拉曼光谱，可以看出 E_1 模式的红外吸收光谱及拉曼光谱都具有活性；而 A_1，A_2 和 E_2 模式的红外光谱或拉曼光谱只有一种是具有活性的。通过简正坐标分析，可以计算出谱带归属，结果列于表 5.2 中[5, 10,11]。

表 5.1　D_7 点群的特征标表

项目	简正振动数目	选择定则	
		红外	拉曼
A_1	10	f	a（zz，$xx+yy$）
A_2	9	a（z，R_z）	f
E_1	20	a（x，y，R_x，R_y）	a（xz，yz）
E_2	21	f	a（xy，$xx-yy$）

注：f 表示禁阻；a 表示允许。

表 5.2　计算及观察到的聚氧化乙烯的谱带归属

项目	计算波数/cm^{-1}	观察波数/cm^{-1}		归属
		拉曼	红外	
A_1	2940	2905		CH_2 反对称伸缩振动
	2833	2833		CH_2 反对称伸缩振动
	1479	1489		CH_2 弯曲振动
	1423	1448		CH_2 面外摇摆振动
	1252	1240		CH_2 扭绞振动
	1137	1129		C—C 伸缩振动
	1073	1077		COC 伸缩和 CH_2 面内摇摆振动
	866	863		CH_2 面内摇摆及伸缩振动
A_2	2943		2885	CH_2 反对称伸缩振动
	2883		2885	CH_2 对称伸缩振动
	1470		1462	CH_2 弯曲振动
	1344		1342	CH_2 面外摇摆振动
	1264		1240	CH_2 扭绞振动
	1087		1095	C—O 伸缩振动
	964		965	CH_2 面内摇摆振动
	533		530	CCO 变形及 CH_2 面内摇摆振动

续表

项目	计算波数/cm^{-1}	观察波数/cm^{-1}		归属
		拉曼	红外	
E_1	2943	2942	2940	CH_2 反对称伸缩振动
	2883	2887	2886	CH_2 对称伸缩振动
	2873	2874	2875	CH_2 对称伸缩振动
	1476	1473	1474	CH_2 弯曲振动
	1353	1365	1362	CH_2 面外弯曲振动
	1286	1283	1276	CH_2 扭绞振动
	1234	1234	1232	CH_2 扭绞振动
	1142	1145	1148	COC 伸缩及 CH_2 面内摇摆振动
	1112	1115	1115	COC 对称伸缩振动
	1060	1067	1060	COC 伸缩及 CH_2 面内摇摆振动
	941	945	947	CH_2 面内摇摆及 COC 伸缩振动
	847	847	845	CH_2 面内摇摆及 COC 伸缩振动
	524	532	531	OCC 变形振动
E_2		1489		CH_2 弯曲振动
		1400		CH_2 面外摇摆振动
		590		OCC 变形振动

5.2.3　聚合物形变的拉曼光谱研究

纤维状聚合物在拉伸形变过程中，链段与链段之间的相对位置发生了移动，从而使拉曼线发生变化。用纤维增强热塑性或热固性树脂能得到高强度的复合材料。树脂与纤维之间的应力转移效果，是决定复合材料机械性能的关键因素。将聚丁二炔单晶纤维埋于环氧树脂之中，固化后生成性能优良的结构材料。对环氧树脂施加应力进行拉伸，使其产生形变。此时外加应力通过界面传递给聚丁二炔单晶纤维，使纤维产生拉伸形变。聚丁二炔单晶纤维的形变可以用共振拉曼光谱加以观察[12-14]。图 5.20 为聚丁二炔衍生物单体分子及聚合物链的排列示意图。

图 5.21 为聚丁二炔单晶纤维的共振拉曼光谱。

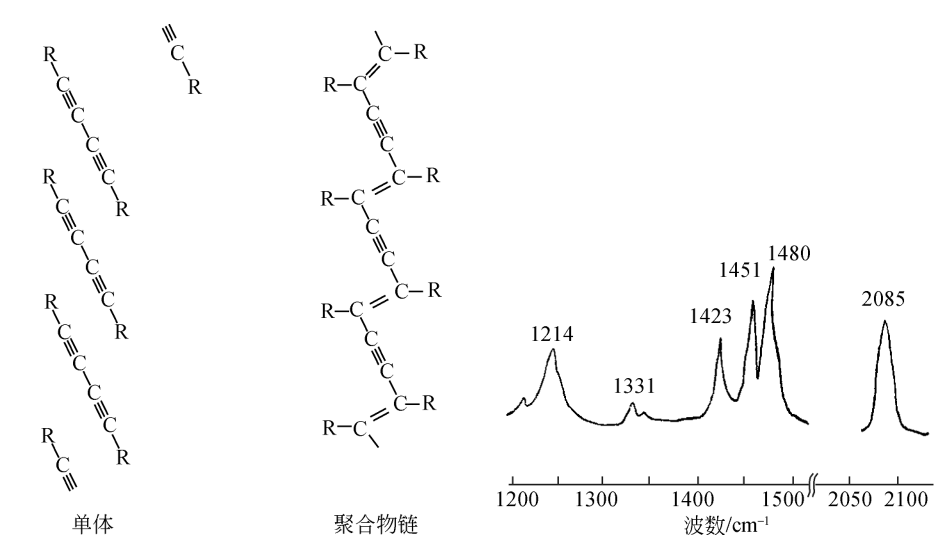


图 5.20 聚丁二炔衍生物单体及聚合物链的结构示意图
R 代表取代基官能团

图 5.21 聚丁二炔单晶纤维的共振拉曼光谱
入射激光波长为 638nm

当聚丁二炔单晶纤维发生伸长形变时，$2085cm^{-1}$ 谱带向低频区移动[13]，在其移动范围内，纤维每伸长 1%，谱带向低频区移动约 $20cm^{-1}$，由于拉曼线测量精度通常可达 $2cm^{-1}$，因而用拉曼光谱测量纤维形变程度的精确度可达 0.1%。由于环氧树脂对激光是透明的，因此可以用激光拉曼对复合材料中的聚丁二炔单晶纤维的形变进行测量。图 5.22 即为拉曼光谱测得的复合材料在外力拉伸下聚丁二炔单晶纤维形变的分布。

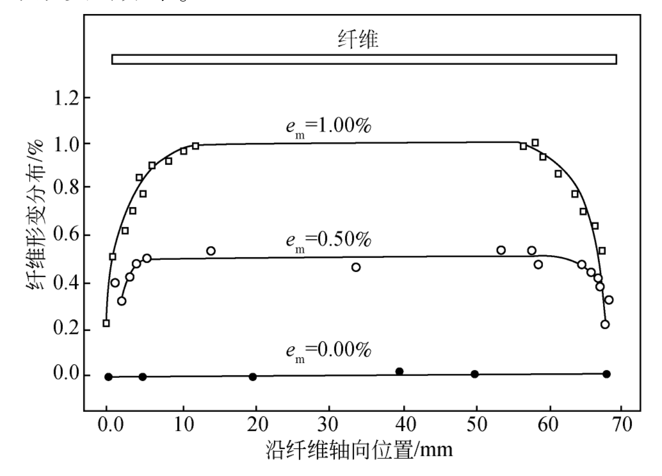


图 5.22 复合材料中聚丁二炔单晶纤维形变分布
复合材料伸长形变 e_m 分别为 0.00%，0.50% 和 1.00%

图 5.22 中复合材料由环氧树脂与聚丁二炔单晶纤维（直径为 25μm，长度为 70mm）组成。当材料整体形变分别为 0.00%，0.50% 和 1.00% 时，由拉曼光谱测得的纤维形变及其分布清楚地显示在图中。形变在纤维两端较小，逐渐向中间部分增大，然后达到恒定值。在中间部分的形变与材料整体的形变相等。由纤维端点到达形变恒定值处的距离，恰巧为临界长度的一半。临界长度通常是由“抽出”试验测出的[15]。但是拉曼光谱法测定纤维临界长度的优点在于不需要破坏纤维。

上述复合材料是由相对较粗（直径约 10μm 以上）的高模量纤维、低模量树脂本体组成的，通常称为“宏观复合材料”。这类材料往往受到纤维排列方式的限制。例如纤维可整齐单向排列，也可交叉织布排列。最近，发展了一种所谓的“分子复合材料”，它是由纳米级直径的棒状分子增强树脂基体构成的[16]。“分子复合材料”可以制成各种形状的一维、二维或三维增强体系，并从分子水平上进行增强。在必要时，还可以通过共聚、接枝等方法实现纤维与基体之间的界面化学键接。在这类材料中，较为成功的例子是聚（对亚苯基苯并二噻唑）（PPBT）棒状聚合物分散在半柔顺性的聚［2，5（6）-苯并咪唑］（ABPBI）基体中，它们的结构式为

PPBT　　ABPBI

这是由美国某空军试验室开发成功的[17-19]。纯 PPBT 的杨氏模量为 270GPa。将质量分数为 30% 的 PPBT 及 70% 的 ABPBI 树脂制成薄膜，杨氏模量可达 88GPa[20]，将 10mm 宽的膜横向拉宽至 11mm，用激光拉曼测定其中 PPBT 的形变状态，结果如图 5.23 所示。图 5.23 中的拉曼线呈现了明显的荧光效应，但 PPBT 的特征谱带依然十分清晰，如 1175cm^{-1}、1480cm^{-1} 和 1600cm^{-1} 的拉曼线等，其中以 1480cm^{-1} 谱带最为强烈，这是由于 PPBT 分子中共轭结构引起的共振散射效应所致[20]。1550cm^{-1} 谱带及 1440cm^{-1} 处的肩峰则是 ABPBI分子的拉曼线。图 5.24 则为 PPBT 纤维及 PPBT/ABPBI 分子复合材料发生 2% 形变前后的谱带变化。1480cm^{-1} 拉曼线是 PPBT 分子中杂环的伸缩振动引起的[21]。棒状 PPBT 受拉伸时分子发生畸变，导致这一拉曼线向低波数区移动，且变得更宽[22]。

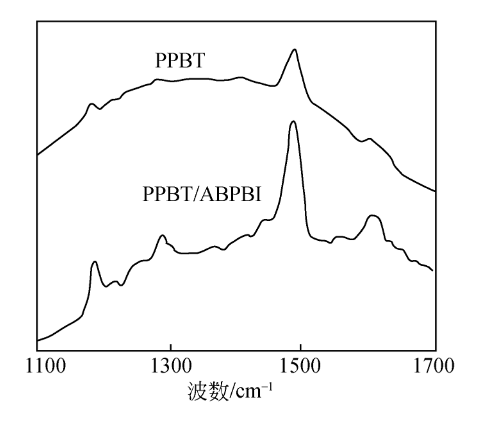


图 5.23　PPBT 纤维及 PPBT/ABPBI 分子复合薄膜的拉曼光谱图

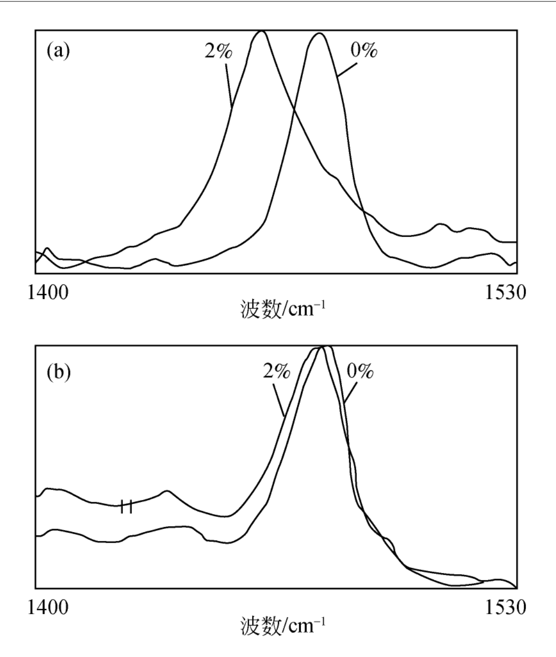


图 5.24　（a）PPBT 纤维及（b）PPBT/ABPBI 分子复合材料形变前后 1480cm^{-1}处的谱带变化

近年来，芳香族聚酰胺纤维（如 Kevlar）作为新一代高性能纤维已颇受工业界重视。它们的结构与形变之间的关系也可用拉曼光谱研究[23]。

5.2.4　生物大分子的拉曼光谱研究

生物大分子中，蛋白质、核酸、磷脂等是重要的生命基础物质，研究它们的结构、构象等化学问题以阐明生命的奥秘是当今极为重要的研究课题。应用激光拉曼光谱除能获得有关组分的信息外，更主要的是能反映与正常生理条件（如水溶液、温度、酸碱度等）相似的情况下生物大分子的结构变化信息，同时还能比较在各相中的结构差异，这是用其他仪器难以得到的成果，现分别扼要介绍如下。

1. 多肽和蛋白质

多肽和蛋白质的分子链是由同种或异种 α-氨基酸头尾相连所形成的肽链，这种酰胺键的振动状态有 9 种，如表 5.3 所示。其中酰胺 A、酰胺 B 常被 C—H 伸缩振动和水分子振动所遮盖。酰胺Ⅱ至酰胺Ⅶ的拉曼线很弱，故它们都无应用的价值。酰胺 I 的拉曼线强而宽，且为单线，对各种蛋白质分子差别不大，故参考价值不大。酰胺Ⅲ受其他振动模式的干扰小，且具有强拉曼效应，是分析鉴定结构的可靠模型。

表 5.3　酰胺键的拉曼频率和归属

链	通常频率范围/cm^{-1}	归属
酰胺 A	~3300	N—H 伸缩振动
酰胺 B	~3100	N—H 伸缩振动（费米共振）
酰胺Ⅰ	1597~1680	C═O 伸缩振动，N—H 变形振动，C—N 伸缩振动
酰胺Ⅱ	1480~1575	C—N 伸缩振动，N—H 变形振动
酰胺Ⅲ	1229~1301	C—N 伸缩振动，N—H 变形振动
酰胺Ⅳ	625~767	O═C—N 变形振动
酰胺Ⅴ	640~800	N—H 变形振动
酰胺Ⅵ	537~606	C═O 变形振动
酰胺Ⅶ	200	C—N 扭曲振动

图 5.25 是溶菌酶和组成它的氨基酸的拉曼光谱。图中 Tyr，Phe，His 和 Trp 分别表示酪氨酸、苯丙氨酸、组氨酸和色氨酸。

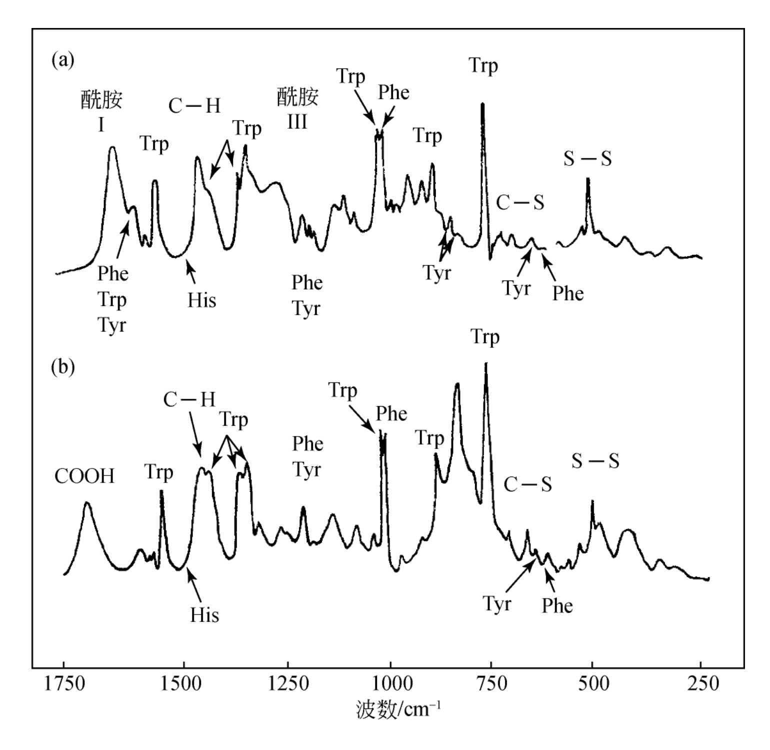


图 5.25　（a）溶菌酶的拉曼光谱及（b）组成氨基酸的重叠谱

多肽、蛋白质结构的拉曼信息是较为丰富的。主链酰胺Ⅰ、酰胺Ⅱ的特征振动能精确地描述它们的二级结构。许多拉曼线归属于含芳香环的氨基酸残基和 S—S 键、C—S 键振动的特征频率，它们的状态与蛋白质的几何构型和性能关系

很密切。多肽和蛋白质的二级结构是指主链构型为α-螺旋、β-折叠的不规则形状或它们的混合态。利用酰胺基伸缩振动频率与二级结构关系通则[4]，可以进行定时计算。Lippert 等对 9 种蛋白质的二级结构分析测定得到的结果与旋光、圆二色散和 X 射线衍射等方法的测定结果是比较接近的。

2. 核酸分子

核糖核酸（ribonucleic acid，RNA）和脱氧核糖核酸（deoxyribonucleic acid，DNA）是由核苷酸（nucleotide）头尾相连而形成的生物高分子。单个核苷酸是由含氮有机碱（称碱基）、戊糖（即五碳糖）和磷酸三部分构成的。组成核苷酸的碱基分为嘌呤（purine）和嘧啶（pyrimidine）两类。前者主要指腺嘌呤（adenine，A）和鸟嘌呤（guanine，G），DNA 和 RNA 中均含有这两种碱基。后者主要指胞嘧啶（cytosine，C）、胸腺嘧啶（thymine，T）和尿嘧啶（uracil，U），胞嘧啶存在于 DNA 和 RNA 中，胸腺嘧啶只存在于 DNA 中，尿嘧啶则只存在于 RNA 中。核酸链中的核苷酸以 3′，5′磷酸二酯键构成的线性分子为一级结构。与 DNA 不同，RNA 一般为单链长分子，不形成双螺旋结构，但是很多 RNA 也可以通过自身回折进行碱基互补配对，形成一定的二级结构乃至三级结构来行使生物学功能。图 5.26 及图 5.27 和表 5.4 及表 5.5 分别为核蛋白体 RNA 和小牛胸腺纤维 DNA 的拉曼光谱和谱带归属。

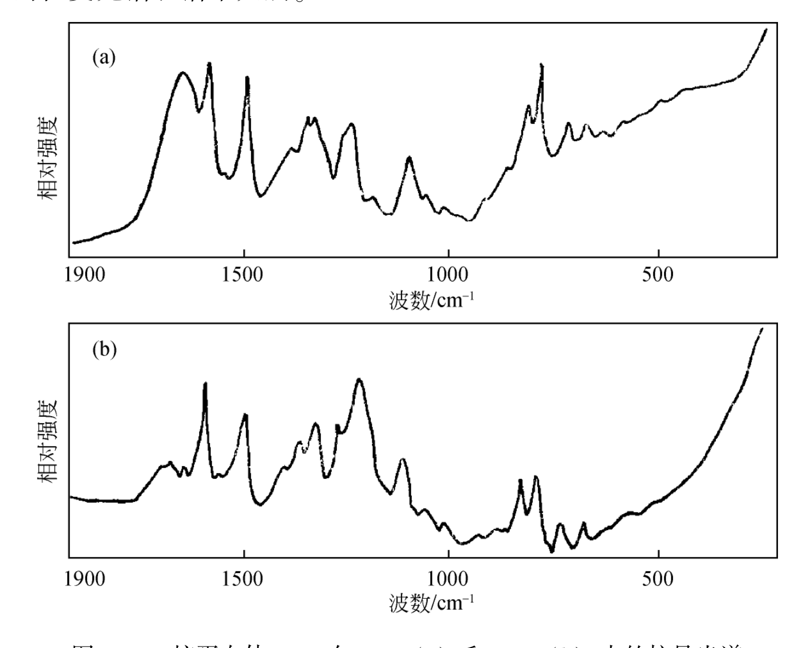


图 5.26 核蛋白体 RNA 在 H_2O（a）和 D_2O（b）中的拉曼光谱

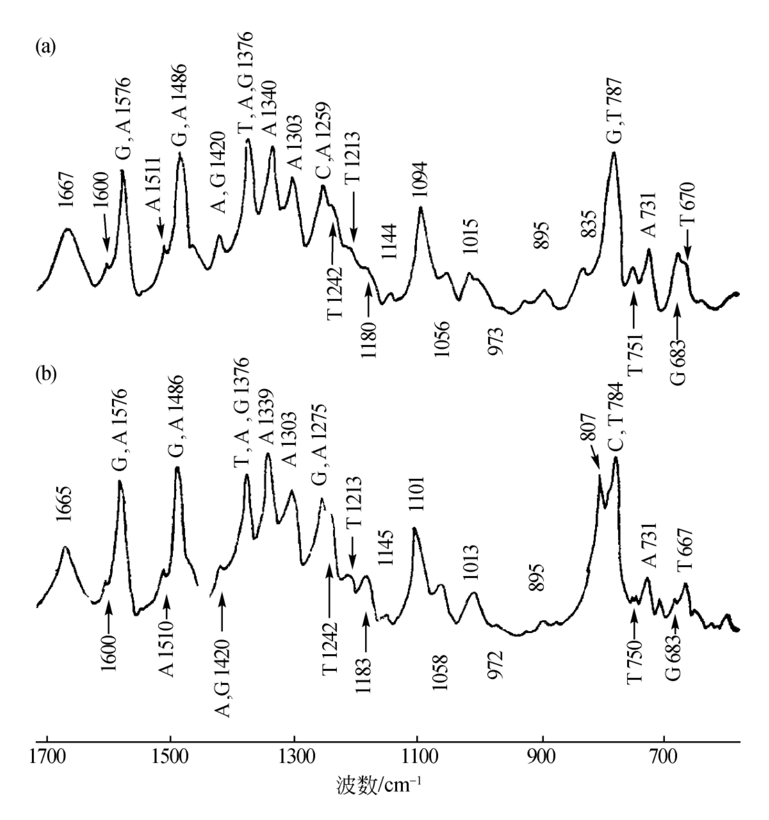


图5.27　小牛胸腺纤维DNA的拉曼光谱

(a) 相对湿度98%；(b) 相对湿度75%

图和表中所列数据清楚地反映了组成核酸的碱基和主链的振动特征，这些特征归纳起来主要有如下几个方面：

(1) 双链振动区 (1500～1800cm^{-1})。尿嘧啶在1690cm^{-1}附近有强拉曼线，对应于C═O双键的伸缩振动。胞嘧啶由于分子间结合使谱线变宽而呈不规则状，在1525 ～1550cm^{-1}有强拉曼线。嘌呤碱在1605cm^{-1}以下不显示拉曼振动吸收。

(2) 环伸缩振动区 (包括环上双键和C—N键) (1400～1200cm^{-1})。嘧啶碱的振动频率出现在1215～1350cm^{-1}，尿嘧啶的强拉曼线在1230cm^{-1}附近。胞嘧啶碱残基振动向较高频率位移。嘌呤碱残基的环振动一般在1300cm^{-1}以上。

(3) 环的呼吸振动区 (600～800cm^{-1})。环的呼吸振动有强拉曼效应，嘧啶碱残基振动在780cm^{-1}附近，是强拉曼线。腺嘌呤的拉曼线在720cm^{-1}附近，而鸟嘌呤的拉曼频率更低，谱线在680～620cm^{-1}，宽而弱。

(4) 核酸的主链振动。核糖磷酸酯在拉曼光谱中有两种振动模式：谱线

814cm^{-1}是—O—P—O—的对称伸缩振动峰；谱线 1100cm^{-1}是—PO—的对称伸缩振动峰，它们的状态决定着核酸的构型。

表 5.4　核蛋白体 RNA 在溶液中的拉曼频率（cm^{-1}）

H_2O 溶液	D_2O 溶液	残基	振动归属
500	498	G	面外环变形，C ═O 变形
670	688	G	环伸缩
725	718	A	环伸缩
786	780	U· C	环伸缩
814	814	—O—P—O—	—O—P—O—对称伸缩
867	860	A· U· G· C	环伸缩
918	915	糖、磷酸酯基	—C—O—伸缩
1049	1045	糖、磷酸酯基	—C—O—伸缩
1100	1100	磷酸酯基	—PO—对称伸缩
1185	1185		
1243			
1255	1257		
1300			
	1310		
1320	1318	A· G	环伸缩
1340	1345	A	环伸缩
1380			
1422			
14			
1484	1480	(A)· G	环伸缩
1510	1503	C	环伸缩
1527	1526	(A)· G	环伸缩
1575	1578	A· G	环伸缩
1620	1622 1658	}	成对和不成对碱基双键伸缩
1672	1688	U	主要的 C ═O 伸缩

表 5.5　小牛胸腺纤维 DNA 在溶液中的拉曼频率（cm^{-1}）

H_2O 溶液	D_2O 溶液	残基和振动归属
	500，567	去氧核糖—磷酸酯
672	662	T
683	685	G
730	725	A

续表

H_2O 溶液	D_2O 溶液	残基和振动归属
752	743	T
	774	C· T
787		—O—P—O—对称伸缩，C· T 重叠
	792	—O—P—O—对称伸缩，C· T 重叠
835	838	去氧核糖—磷酸酯
	871	去氧核糖—磷酸酯
895	897	去氧核糖—磷酸酯
917	921	去氧核糖—磷酸酯
975	977	去氧核糖—磷酸酯
1017	1015	C—O 伸缩
1094	1095	—PO_2^- 对称伸缩
1144		去氧核糖—磷酸酯
1180		碱基环外 C—N 伸缩
1214		T
1226		A
1259		C· A
1304	1307	
1320		G
1340	1351	A
1378	1382	T· A· G
1423	1424	A· G
1448	1449	去氧核糖
1462	1465	去氧核糖
1491	1486	G· A
1514	1524	A
1580	1580	G· A
	1672	C ═O 伸缩

核酸的二级结构包括有序和无序构型。核酸的主链状态发生变化可由—O—P—O—拉曼线强度的变化来测定。实验证实—PO—的对称伸缩振动（$1100cm^{-1}$）不依赖于主链构型，将它作为内标，求得 $814cm^{-1}$ 和 $1100cm^{-1}$ 谱线的强度比，能定时地说明有序（分子呈螺旋状）和无序构型的程度。当强度比为（1.64 ±0.04）时为 100% 的有序型，当强度比等于 0 时则为完全无序型。如大肠菌甲酰甲硫氨酸转移核糖在中性常温水溶液中的强度比为 1.37，则其二级结构中含有 84% 的有序型、16% 的无序型。

二级结构的内容还包括碱基是成对的还是堆积型的。碱基的构型状态取决于振动和氢键的变化。例如 PolyA· PolyU 在 32℃时呈双股状，其碱基的成对拉曼线出现在 1668cm^{-1}处。当温度升至 85℃，它离解为单股时，就出现了不成对的拉曼线（1661cm^{-1}），这两条线的强度比能反映主链中 A· U 的成对程度。

5.2.5　液晶分子

当液晶物质由固体熔融时，会产生具有光学性的各向异性中间相，其分子作规则的排列，进一步加热就变成通常的液体。根据中间相的精确性质，即分子排列的形式和有序性的不同，将液晶分为三种不同的结构类型——近晶型、向列型和胆甾型。作为液晶晶元的刚性结构部分大致又可分三种不同的类型，即“筷型”、“碟型” 和“碗型”。

用激光拉曼光谱不仅可以测定液晶分子的组成和结构，更重要的是可获得液晶分子中间相类型和相转变与外界温度、压力等的定性定量关系，为深入研究分子结构与性能关系提供有益的信息。液晶分子的规则排列表现了晶格振动和分子内部振动的组合，因此在相转变时，拉曼光谱中明显的变化出现在低频范围(150cm^{-1}以下)，较高的频率区只是强度的衰减。如图 5.28 所示，对氧化偶氮苯甲醚固体（30℃）加热到 145℃时变成各向同性的液体，150cm^{-1}以下的谱线就逐渐消失。

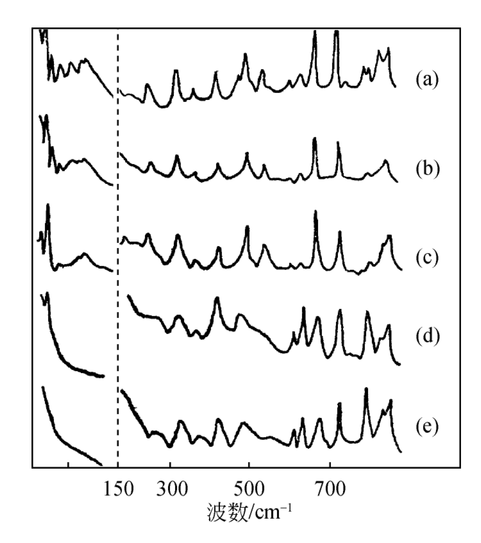


图 5.28　对氧化偶氮苯甲醚各相的拉曼光谱

(a) 固体Ⅰ，30℃；(b) 固体Ⅰ，103℃；(c) 单变的固体Ⅱ，103℃；(d) 向列的，126℃；(e) 各向同性的液体，145℃

5.2.6　拉曼光谱测定表面分子的结构

拉曼光谱能测定表面分子的结构。例如，乙醛在硅胶表面上的吸附有两种可能的状态：平面吸附和三聚态吸附，如图 5.29 所示。拉曼光谱中出现三聚乙醛的特征谱带（~1500cm^{-1}）而不出现乙醛和吸附剂的谱带，从而推断乙醛是以三聚态吸附在硅胶的表面。

用共振拉曼光谱法，即“消逝场全反射法”，可以研究油/水界面单分子膜的共振拉曼光谱及分子取向分布，如图 5.30 所示[24]。

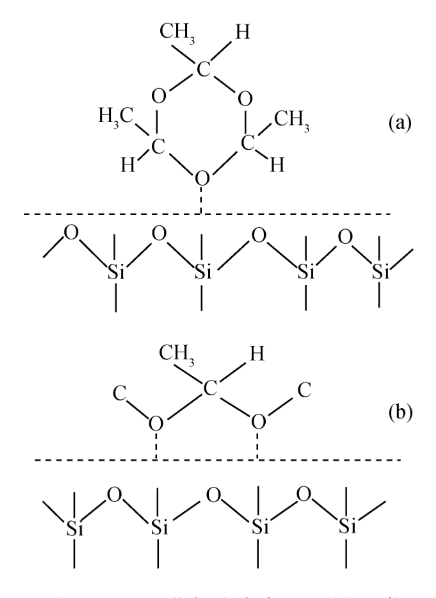


图 5.29　乙醛在硅胶表面上的吸附
（a）三聚态吸附；（b）平面吸附

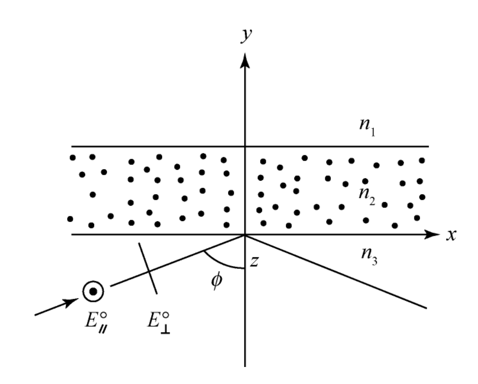


图 5.30　“消逝场全反射法”测量单分子膜时拉曼光谱的光路配置

5.2.7　普通拉曼光谱研究高分子样品的局限性

如前所述，用激光拉曼光谱研究高分子样品，可以得到丰富的信息。但是高分子样品多数具有较强烈的荧光性，或者高分子样品中的微量杂质有荧光性，使得高分子的拉曼光谱信息受到干扰，甚至完全被遮盖住了。近年来发展起来的傅里叶变换拉曼光谱仪和时间分辨门控检测技术及表面增强拉曼技术可以有限地克服或湮没荧光现象，从而检测出高分子样品的拉曼光谱。

5.3　傅里叶变换拉曼光谱

拉曼光谱在引入激光光源及光电探测技术之后得到了迅速的发展。然而，人们仍常常为样品本身或样品中杂质的荧光干扰而困惑。为此，光谱学家发展了一些能克服荧光干扰的技术，如时间分辨光谱法、长波红光激发法、紫外激发共振拉曼光谱法、表面增强拉曼散射光谱法，以及多种非线性光学方法等。另外还有如提纯样品以去除荧光物质、添加荧光猝灭剂或施以长时间光照使之退化等方法。这些方法在某种程度上取得了成功，但并未从根本上解决问题。

继在红外、核磁共振技术领域成功地采用傅里叶变换及计算机技术之后，20世纪80年代末期发展了傅里叶变换拉曼（FT-Raman）技术，90年代初该技术已被引入商品市场。这一技术能有效地消除荧光干扰。由于高聚物样品本身或其中杂质的荧光干扰，用普通激光拉曼技术只能检测一小部分样品，但引入FT-Raman技术后，80%以上的合成和天然高聚物、生物大分子及其他样品已能被成功地检测[25,26]。

5.3.1　FT-Raman 实验装置

图5.31是FT-Raman实验装置示意图。

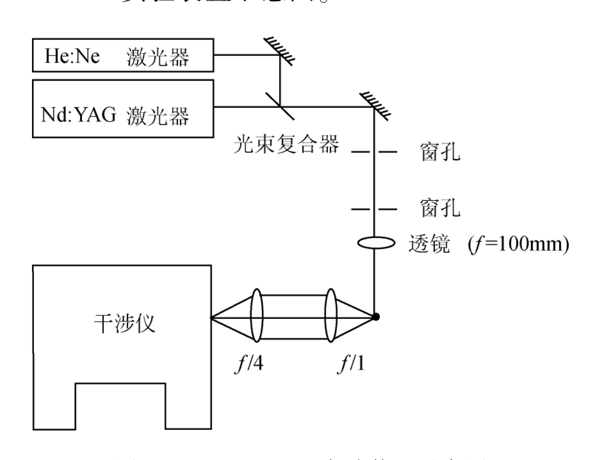


图5.31　FT-Raman实验装置示意图

FT-Raman光谱仪的基本结构与普通可见激光拉曼光谱仪相似，不同之处是用1.064μm波长的Nd：YAG激光器代替了可见激光器作光源，并用干涉仪FT系统代替分光扫描系统对散射光进行探测。为了调整仪器时的安全方便，另加一个He:Ne激光器使其输出光束通过光束复合器与1.064μm激光共线，这样，调

校仪器光路时就只要以 He : Ne 激光为准。降低干涉仪内瑞利散射光相对水平的任务由介质膜滤光片来实现，该滤光片可放在样品光路和干涉仪之间，也可放在干涉仪与探测器之间。探测器采用高灵敏度的铟镓砷探头，并在液氮冷却下工作，从而大大降低了探测器的噪声。

5.3.2　FT-Raman 技术的特点

与可见光 Raman 光谱技术相比，FT-Raman 技术具有如下一些新的特点：

（1）FT-Raman 技术能避免荧光干扰，从而大大拓宽了 Raman 光谱的应用范围。FT-Raman 采用 1.064μm 近红外区激光激发以抑制电子吸收，这样既阻止了样品的光分解又抑制了荧光的产生。与其他在拉曼光谱中减少荧光问题的方法相比，近红外激发的傅里叶变换拉曼光谱的魅力在于它的抑制荧光的能力、它的现场检测特性及它的对多种复杂样品的适用性[26,27]。图 5.32 为花青染料的激光拉曼光谱，分别由可见光区及近红外光区的激光激发。

由图 5.32 可见，以 1.064μm 激光为光源的拉曼光谱可克服荧光干扰，呈现清晰的谱带。

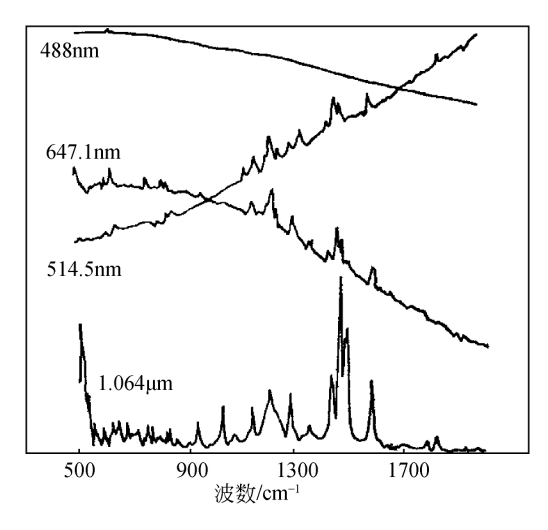


图 5.32　花青染料的激光拉曼光谱，
分别由可见光区及近红外光区的激光激发

图 5.33 为聚氨酯弹性体的拉曼及红外光谱。该聚合物在可见光激发下产生了强烈的荧光背景，掩盖了聚氨酯所有的特征拉曼峰。但同一样品的FT-Raman 光谱中没有强烈的荧光背景。FT-Raman 与 FT-IR 光谱互补，可以对聚氨酯结构进行深入的剖析。

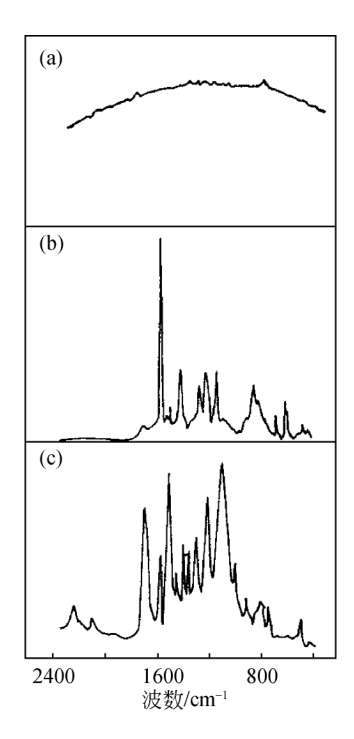


图 5.33　聚氨酯弹性体的普通 Raman 光谱（a）、
FT-IR 光谱（b）及 FT-Raman 光谱（c）

（2）FT-Raman 技术可大大提高光谱仪的测量精度。在分光扫描系统中，光谱测量精度主要由机械扫描精度决定，很难在长程扫描中保持 $0.5cm^{-1}$ 以上的精度，两次扫描之间重复精度也差。在 FT-Raman 系统中，由于是干涉计量，以稳频 He-Ne 激光波长为标准，对拉曼位移的测量精度可达 $10^{-3}cm^{-1}$，并且重复性好。

（3）FT-Raman 光谱仪能消除瑞利谱线。瑞利谱线的存在所引起的噪声会影响整个拉曼谱图，使相对较弱的拉曼谱线变得模糊。FT-Raman 光谱仪所具有的滤光系统能够消除瑞利谱线。

（4）FT-Raman 光谱仪操作方便，样品的散射信号只需聚焦于一直径为 8mm 的孔，而普通拉曼光谱仪中样品的散射信号必须聚焦于一约 100μm 宽的狭缝，导致操作困难。

（5）FT-Raman 光谱仪的测量速度快。应用 FT-Raman 光谱仪的多通道系统能在较短的时间内得到高精度的拉曼光谱图[28]。

（6）与 FT-IR 光谱仪一样，FT-Raman 光谱仪可以方便地进行光谱数据处理，图 5.34 为合成纤维的 FT-Raman 光谱，它们的差减谱给出了表面着色剂的拉曼特

征谱线①。

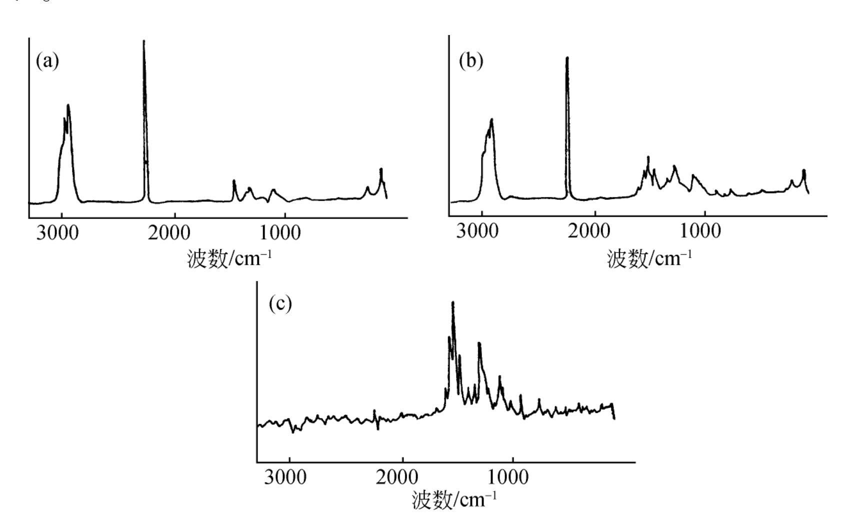


图 5.34　（a）合成纤维的 FT-Raman 光谱；
（b）着色后的 FT-Raman 光谱；（c）差减谱［（b）－（a）］

FT-Raman 光谱仪也存在一些不足之处。尽管在系统中采取了一系列措施以提高信噪比，但因使用近红外激光而导致信号强度下降，从而使仪器的灵敏度大大降低。另外，在用滤光片来消除瑞利散射光时，近瑞利线的弱拉曼信号也会被滤去。目前这种装置可以达到的低频位移探测限约为 $150cm^{-1}$，个别的可达 $100cm^{-1}$，这对于 FT-Raman 技术的应用范围是一个严重限制，因为拉曼光谱仪的特点之一就是具有检测低频振动的能力，普通激光拉曼可以测到 $10cm^{-1}$ 的谱线。

5.3.3　脉冲激光近红外 FT-Raman 技术

据估计，采用 FT-Raman 光谱仪后，大部分（80%）样品都能得到满意的结果。剩余的 10% 样品中，有些可能荧光背景太强，有些可能吸收了激发光以热的形式辐射出来。采取 Q 开关脉冲近红外线激光器代替连续波测量，可以显著地提高拉曼谱线的信噪比，同时有可能用差减法消除光谱中的热背景[29]。图 5.35 为 PET 薄片的 FT-Raman 光谱。图 5.35（a）是一次扫描所得的连续波激光近红外 FT-Raman 谱（即普通近红外 FT-Raman 谱）；图 5.35（b）为一次扫描所得的脉冲激光近红外 FT-Raman 谱。

由图 5.35 可见，在相同的实验条件下，脉冲激发光产生的 FT-Raman 光谱比连续波激光产生的光谱有更明显的特征谱线以及更好的信噪比。

① 光谱由 Bruker Instruments LTD 提供，1993。

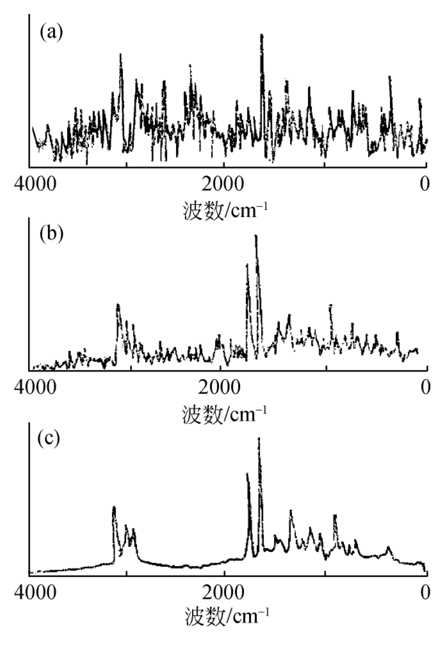


图 5.35　PET 薄片的 FT-Raman 光谱

（a）连续波激光近红外 FT-Raman 1 次扫描；（b）脉冲激光近红外 FT-Raman 1 次扫描；（c）脉冲激光 FT-Raman 64 次扫描

5.3.4　FT-Raman 微量探测技术

FT-Raman 与微量探测技术相结合，可以广泛地分析微量样品及聚合物表面微观结构。图 5.36 为一由 5 种薄膜组成的复合膜的示意图。用普通 IR 透射光谱法很难找到恰当的位置收集组分薄膜的拉曼散射。采用 FT-Raman 微量探头，可以逐点依次收集 Raman 光谱，如图 5.37 所示，经 FT-Raman 微量探测技术分析，

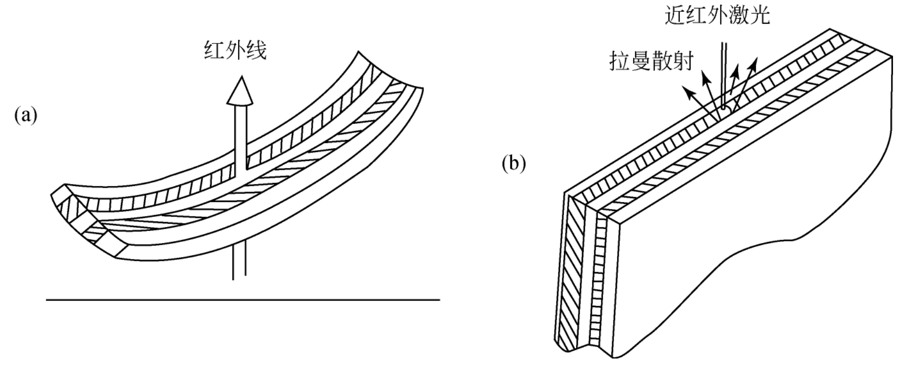


图 5.36　（a）用 IR 透射光谱分析多层聚合物膜示意图；（b）用 FT-Raman 微量探测技术依次逐点收集 Raman 光谱的示意图

该复合膜的 5 种聚合物分别是聚乙烯（PE）、聚异丁烯（PIB）、尼龙（Nylon）、聚偏氯乙烯（PVDC）和涤纶①。

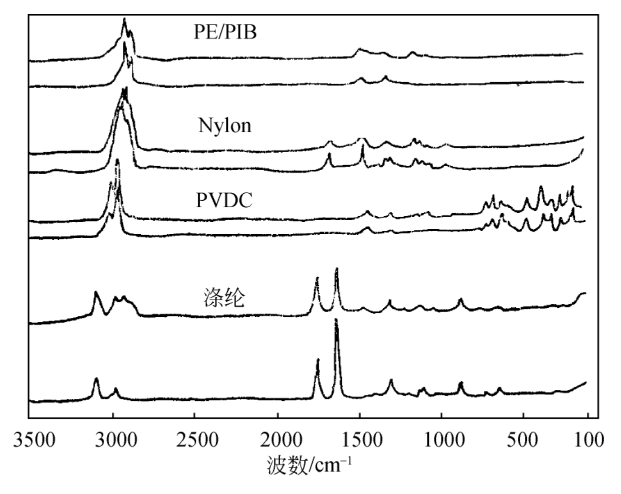


图 5.37　用 FT-Raman 微量探测技术一次逐点收集得到 5 层聚合物薄膜复合材料的谱图

5.3.5　FT-Raman 技术在生物材料中的应用

生物物质组成高度复杂，通常在可见及紫外区对激光照射产生强荧光。反射红外光谱法被广泛地用来研究“新鲜完好的”（intact）生物物质，但它的光谱分辨率很差且受到生物组织中水的吸收干扰。拉曼光谱受水的影响很小，但在用它对眼睛晶状体及植物进行研究时，都遇到严重的荧光干扰，相比而言，用近红外激光作为激发光源可以成功地得到这些生物物质的无荧光干扰的傅里叶变换拉曼光谱[27]。下面以小鸡腿骨及植物木质组织的普通拉曼光谱及 FT-Raman 光谱为例，说明 FT-Raman 在克服荧光干扰获得清晰的拉曼谱线上所起的重要作用。

骨头的坚性、硬性及韧性特征都源于它独一无二的骨基质组成。原则上，激光拉曼光谱作为一种非破坏性技术，既可提供“intact”骨头的无机及有机组成又可探测到骨头在成矿过程或病变过程中的结构变化。但先前用拉曼光谱对动物骨头的研究受到了荧光问题的干扰，如图 5.38（b）所示，从典型的小鸡腿骨得到的光谱呈现强烈的荧光背景，以至于即使在红外区（647.1nm）用激光激发也得不到有用的拉曼光谱。而在近红外区（1.064μm）激发可得到令人满意的无荧光辐射的拉曼光谱，如图 5.38（a）所示。从图中可知，骨头中的无机组分在

① 光谱由 Bruker Instruments LTD 提供，1993。

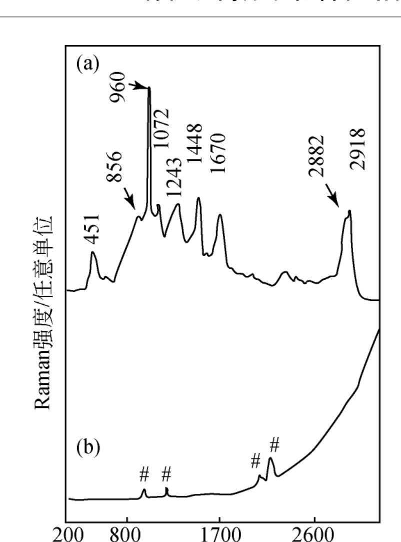


图 5.38　小鸡腿骨的 FT-Raman 光谱（a）和普通拉曼光谱（b）

注：1260cm⁻¹，1210cm⁻¹和 873cm⁻¹三条谱线被包埋，因此图中没有示出

451cm⁻¹（O—P—O 对称弯曲）、960cm⁻¹（P—O 对称伸缩）和 1072cm⁻¹（P—O 非对称伸缩）处有拉曼活性振动；有机组分（大多为骨胶原纤维）在 2918cm⁻¹和 2882cm⁻¹（CH 伸缩），1670cm⁻¹（酰胺 I），1448cm⁻¹（CH_2 变形），1260cm⁻¹和 1243cm⁻¹（酰胺Ⅲ），1210cm⁻¹和 873cm⁻¹（羟基脯氨酸模式）及 856cm⁻¹（脯氨酸模式）处产生拉曼线。羟基脯氨酸和脯氨酸振动形式的存在说明骨胶原中富含这两种氨基酸残基。普遍认为图 5.39（a）中 1006cm⁻¹处的拉曼线是由有机磷化合物的 P—O 对称伸缩振动引起的而非苯基丙氨酸振动形式引起，其依据是该谱线在骨头中无机化合物含量少的区域强度反而大，且苯基丙氨酸在骨胶原中通常很少。先前在对小鸡胫骨的微拉曼研究中，样品的加热效应要求采用低功率激光激发，因此很难得到理想的光谱。在近红外傅里叶变换拉曼光谱中，用散焦的近红外激光束不仅可以除去荧光干扰，也可缩短样品加热时间，避免样品的热分散和光分解。

眼球晶状体中蛋白质含量较之身体其他器官都高——大约占质量的 33%，如此高的蛋白质含量对把光聚集在视网膜上起着很重要的作用。晶状体中蛋白质的物理化学排布对其透明性影响很大，由意外事件造成的晶状体不透明都可能导致视力模糊甚至全部失明。老年性白内障是人眼睛里最常见的疾病之一。作为一种非破坏性技术的拉曼光谱已被广泛地用来在分子水平上研究晶状体的病理结构变化。但对普通拉曼光谱而言，老年人眼睛中色素沉积的晶状体的荧光性质是一个严重的干扰问题，用 FT-Raman 光谱可免受这一干扰。

图 5.39 所示的拉曼光谱是从一位 82 岁老人的“intact”晶状体及冻干晶状体的核区得到的。图 5.39（b）所示的详细光谱特征对研究白内障的形成有重大意义。其中 1669cm⁻¹处的谱线为酰胺Ⅰ振动模式；1237cm⁻¹为酰胺Ⅲ振动模式；830cm⁻¹，853cm⁻¹及 1207cm⁻¹处为酪氨酸振动模式；759cm⁻¹，879cm⁻¹及 1547cm⁻¹处为色氨酸振动模式。图中两张图谱的差异是由在“intact”及冻干两种状态下晶状体蛋白质的微环境及结构不同所引起的。

植物由两种主要细胞构成，一种负责新陈代谢，另一种为非新陈代谢型，负责输送液体或起支撑作用。细胞壁的存在是植物细胞区别于动物细胞的特征之一。细

胞壁的主要组成是植物纤维物质和木质素。在传统的研究植物细胞壁的方法中需对其进行离析，这样就破坏了它的形态。采用 FT-Raman 技术，可用来研究细胞壁。

图 5.40 是三种不同木质组织的 FT-Raman 光谱图，它们分别是南方松树、竹子和枸杞。在图 5.40（c）枸杞的 FT-Raman 光谱图上标出了主要峰的拉曼位移，其中 2898cm^{-1}和 1098cm^{-1}的拉曼谱线是由植物纤维的单独振动产生的；1655cm^{-1}和 1608cm^{-1}处的谱线是由木质素单独贡献的。同时在 1455cm^{-1}，1384cm^{-1}，1339cm^{-1}及 905cm^{-1}处还可检测到植物纤维物质和木质素的重叠模式，从这三种不同物质的光谱图上可以看出，竹子的化学组成明显异于南方松树和枸杞。FT-Raman光谱技术是一种既可获得丰富信息又实施方便的分析植物组织化学组成的先进技术。

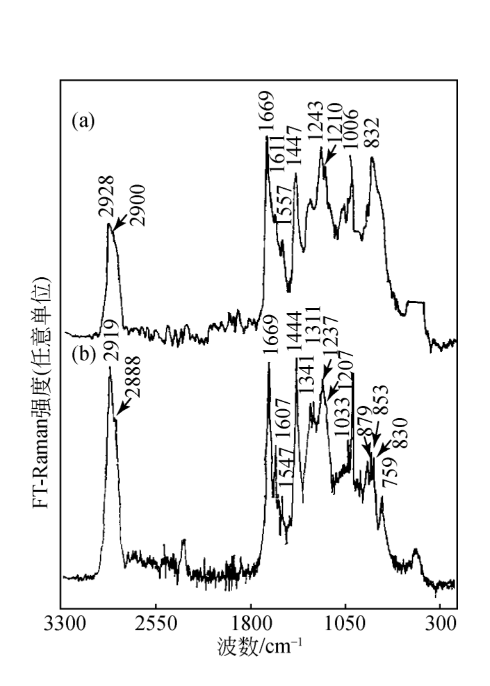


图 5.39　正常状态下晶状体及冻干状态下晶状体的 FT-Raman 光谱
（a）82 岁老人的新鲜完好的晶状体；
（b）82 岁老人的冻干的晶状体

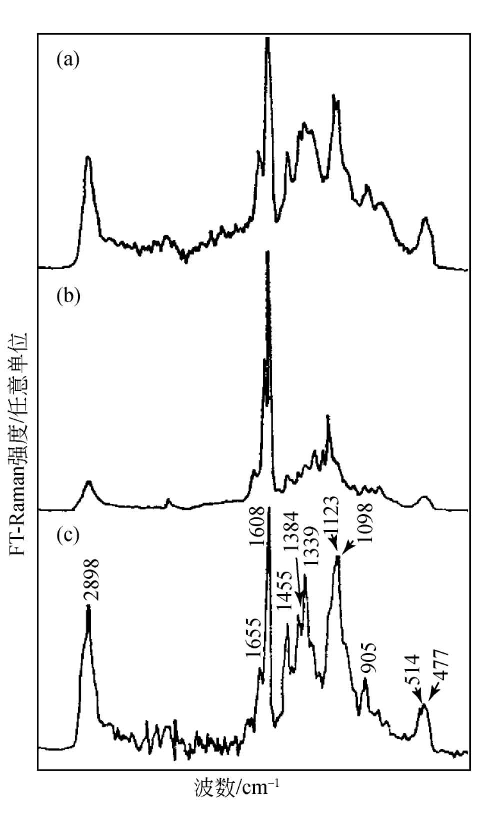


图 5.40　不同木质组织的 FT-Raman 光谱
（a）南方松树；（b）竹子；（c）枸杞

5.4　表面增强拉曼散射

高分子材料表、界面的结构变化或化学反应常常影响材料的性能。聚合物的

表面结构及复合物的界面结构研究，对于工程材料、黏合及涂料工业都有重要的意义。近来出现的“表面增强拉曼散射”（surface enhanced Raman scattering，简称为 SERS）技术可以使与金属直接相连的分子层的散射信号增强 10^5 ~10^6 倍。这一惊人的发现使激光拉曼成为研究表面化学、表面催化等领域的重要检测手段(图 5.41)。本节将概述 SERS 在聚合物领域中的应用，介绍作者对 SERS 制样技术的改进，使之成为表征金属表面聚合反应、复合材料界面微观结构的有力手段。

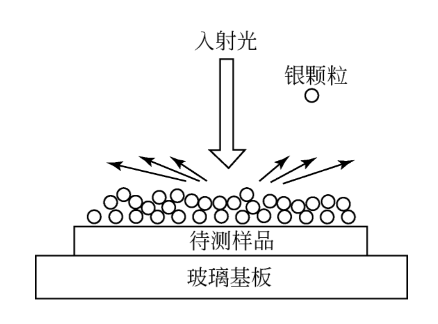


图 5.41　样品的表面增强拉曼检测示意图

20 世纪 70 年代，Fleischmann 等首先观察到吸附在粗糙的银电极表面的单分子层吡啶的拉曼光谱[30]。后来 van Duyne 等通过试验和计算发现，吸附在银电极表面的吡啶分子对拉曼散射信号的贡献是溶液中分子的 10^6 倍[31]。10^6倍表面信号的增强相当于将人们所感兴趣的表面单层分子（或离子）放大 100 万倍，因而 SERS 能有效地避免溶液相中相同物种的信号干扰，轻而易举地获取高质量的表面分子信号。起初这一惊人的发现一时难以令人相信，以致《电化学分析》杂志编辑部要求他们重新实验，进一步考证。论文修改了 30 多次才得以发表。这种不寻常的表面增强拉曼散射迅速引起光谱学家、电化学家及表面化学工作者的极大兴趣，从此以后，表面增强拉曼散射逐渐发展成为一个非常活跃的研究领域。

表面增强拉曼散射的异常增强特性首先激发了人们对 SERS 机理的研究热情。30 年来，已有众多的关于 SERS 机理研究的学术专著和文献综述发表[32]。尽管如此，由于 SERS 的增强机理非常复杂，迄今为止还没有一种能被普遍接受的可以解释所有实验现象的理论。目前公认的机理有两种，一种是表面电磁增强机理（EM)，又称表面等离子体共振机理，该机理认为 SERS 的产生源于金属表面或者金属纳米粒子的等离子激元在入射光电场的作用下形成的等离子激元共振，共振形成的电场相互叠加导致局域电场大大增强，从而使吸附在金属表面的分子拉曼信号强度激增。另一种机理是化学增强机理（CHEM)，该机理认为 SERS 效应源于分子与金属表面间的相互作用，相互作用导致分子极化率增大，即增大了待测分子的拉曼散射截面，从而使信号增强。在实践中，人们总结出 SERS 效应具有以下几个特点：①许多分子都能产生 SERS，但仅有少数几种金属表面上能产生明显的 SERS 效应，这样的金属主要有 Ag、Au、Cu、Li、Na 和 K 等，并且其增强效应和激发线的波长有关，其增强因子与表面形貌密切相关；

②SERS通常只发生在粗糙化的金属表面上，其粗糙度有亚微观级（10 ~ 200 nm）和微观级（2 ~ 10nm）；③含氮、含硫或具有共轭芳环的有机物吸附在金属表面后较易产生 SERS 效应；④SERS 效应按作用距离，可分为长程性（分子离开表面数十埃乃至上百埃仍有增强作用）和短程性（分子离开表面数埃增强作用就迅速减弱），与金属表面直接相连的被吸附的官能团的增强效应最为强烈；⑤SERS谱线强度与激发光频率的关系不是正常拉曼散射的 4 次方关系，对同一个分子的不同谱带有不同的激发曲线；⑥在一定的条件下，如升高电解质溶液温度、外加较负的电极电位或在 SERS 活性基底上沉积单层非 SERS 活性金属 Pb、Tl 等，SERS 效应会发生不同程度的猝灭现象。

5.4.1　新型 SERS 活性基底[33]

尽管人们尚未完全认识 SERS 的机理，但并不妨碍 SERS 技术的广泛应用。SERS 技术具有灵敏度高、不受水分子干扰、易于实现现场检测、可测量低波数等一系列重要优点，因而在电化学、分析化学、生物化学、材料科学和信息技术等领域获得了广泛的应用。在实际应用中，检测不同分子的 SERS 信号往往需要不同的基底。制备具有适当 SERS 活性的基底一直是 SERS 研究的重要内容。一方面，基底的材质及表面粗糙度对于吸附在其上的分子能否产生 SERS 效应以及 SERS 信号强弱具有重要影响；另一方面，SERS 基底的发展不仅能拓宽 SERS 的应用范围，在适宜条件下制备的有规则结构的 SERS 基底还可以为 SERS 机理的发展提供理想的检验模型。从实际应用的角度出发，性能优良的 SERS 基底应具备制备简单、使用方便、信号增强能力强、检测重现性好等特点。

目前已经发展起来的制备 SERS 活性基底的方法有如下 10 种。

（1）化学刻蚀及化学沉积法。用化学反应氧化去除或还原沉积纳米级贵金属（如 Ag）颗粒，以达到表面粗糙化的目的。典型的化学刻蚀法如用浓硝酸溶液刻蚀银箔，可使银箔表面粗糙度达 10 ~ 100nm。典型的化学沉积法如银镜反应，可在拉曼非活性基底上沉积具备 SERS 活性的纳米级银颗粒。化学刻蚀及化学沉积由于制备方法简单、高效，操作容易，在 SERS 测试中应用得非常广泛。化学刻蚀法还具备基底热稳定性较高的优点。此类方法的缺点是较难主动控制所得基底的表面微结构，基底增强性能的重复性不好。

（2）电化学活化法。在 KCl 溶液中对电极进行电化学氧化–还原循环（ORC）处理，使电极具有一定的表面粗糙度。ORC 的次数、氧化还原电位及程序依据电极和溶液组分不同而改变。田中群等详细研究了银、金、铜、铁、钴、铂、铑的 ORC 活化方法，获得了包括过渡金属在内的多种金属的 SERS 活性基底。该方法的优势在于可操作性强，制备方便快速。但是电化学活化法获得的电极表面粗

糙度难以控制，另一方面电极电势的改变同时也会影响吸附分子的价态及取向，这就使得在此类电极上检测的 SERS 信号重现性不高。

（3）溅射/真镀成膜法。即使用溅射、蒸镀的方法在高真空下在某些固体基底上覆盖一层 5～15nm 的金属层，制成金属岛膜。岛膜的增强因子较高，重现性较好。近年来又发展出冷沉积法及在有规则形状的纳米、微米级小球的表面沉积 SERS 活性金属的方法，可以主动控制基底表面的粗糙度，进一步提高了 SERS 信号的重现性。该方法的缺点在于对设备有较高要求，制备条件相对苛刻。

（4）激光刻蚀法。用 1064nm 的激光照射金箔表面一定时间，可得到具备 SERS 活性的粗糙金表面。该方法操作简单但对设备要求较高，信号重现性也不够好[34]。

（5）溶胶法。纳米级溶胶是目前应用最多的 SERS 基底。除了银、金溶胶外，可作为 SERS 基底的溶胶品种还有铜溶胶、AgCl 溶胶和 Fe_2O_3 溶胶。溶胶基底制备简单、SERS 信号增强能力强。当加入到溶胶中的样品分子被吸附后，会引起溶胶一定程度的凝聚，作为 SERS 基底的纳米级粒子相互靠近进一步提高了待测分子拉曼信号的强度。溶胶凝聚程度可由体系紫外吸收信号反映出来。溶胶粒子的大小、形状、晶面与 SERS 增强能力紧密相关[35,36]。为改善溶胶稳定性，近来还发展出将溶胶分散在滤纸中，填充在透明的多孔氧化硅干凝胶孔洞中，以及通过末端含有 CN、SH、NH_2 等易和金属结合的基团的偶联剂将溶胶粒子组装到固体基底上等多种方法制备 SERS 活性基底。通过对吸附到固体基底上溶胶纳米粒子之间距离的调节，甚至可以做到单个纳米粒子上的 SERS 信号的检测。这类方法的局限在于要求待测物质必须能溶解在溶胶体系中，并且由于初始条件中胶体的颗粒大小、形状、表面形貌等难以一致，导致溶胶的聚集程度较难控制，因而拉曼信号的重现性较差，难以进行不同光谱之间的比较。

（6）复合粒子法。改变溶胶粒子化学结构，用两种金属合金或是金属－金属、金属－非金属核壳型结构作为待测分子的 SERS 活性基底。例如，田中群等利用多孔氧化铝模板获得了一系列直径和长度可控的金属纳米阵列，并用作 SERS 基底。通过合成 Ag 包 Au、Pt 包 Au 以及 Pd 和 Pt 等纳米粒子，作为 SERS 基底开展相关的弱信号的检测以及与生命科学相关的分子的检测[37-40]。这类基底的 SERS 信号增强因子较高，激发光源波长可调，信号的稳定性也比较好。

（7）网状基底。具有 SERS 活性的金属网络的制备方法比较多，例如，沈剑沧基于扩散限制聚集过程机制采用无电镀金属沉积技术在硅片表面制得了银分形网络[41]。在 SERS 的研究过程中，人们已经意识到使 Au 纳米粒子产生聚集可以大大提高信号的增强效应。通过计算可得出两个相距 1nm 的银纳米球体的电磁增强因子高达 10^{10}，这一结果表明聚集体的 SERS 活性高于单个纳米粒子。这就意

味着基底的 SERS 增强能力不仅和粒子的种类、大小、形状、晶面有关，还和粒子间的偶合有密切关系。具有 SERS 活性的金属材料网络结构，相比于球形的纳米粒子基底来说，含有多得多的粒子结合点，在这些结合点上区域散射场明显增强，因此网状基底的 SERS 信号增强因子很高，并且信号重现性好。值得一提的是最近高分子链结构也被用作银网状 SERS 基底的模板材料[42]。采用高分子链模板的网状基底不仅有较高的 SERS 增强因子，还适用于不同的激发光源波长，其信号重现性也非常好。这使得网状 SERS 基底的制备变得非常方便，从而大大提高了 SERS 光谱的应用性。

（8）平板印刷法及模板法。平板印刷法可以控制纳米粒子的大小、形状及间距等参数，制备出有周期性结构特点的金属阵列。和电化学活化等方法获得的 SERS 基底相比，它的增强能力高一个数量级左右，且 SERS 信号重现性好，适于作定量或半定量分析。模板法可用于制备有序的金属阵列结构。例如用单分散的聚苯乙烯溶胶晶体（colloidal crystal）做模板，在聚苯乙烯溶胶晶体颗粒之间的间隙填充金纳米颗粒，溶去聚苯乙烯后，在平板玻璃上可得一层三维有序的金薄膜。还可以三氧化二铝等多孔材料为模板，向模板孔洞中沉积具有 SERS 活性的金属，溶解部分模板后露出的棒状阵列可作为 SERS 基底。这种阵列基底的 SERS 增强因子比电化学活化法获得的粗糙过渡金属基底要高很多，如镍纳米线阵列的表面增强因子可达 10^4[43]。

（9）分子组装法。通过制备粒度均匀、性能稳定的金属溶胶（如金银等），并用自组装法或借鉴 LB 组装技术，可实现在一定的固体基底上二维或三维有序的纳米粒子阵列的组织化。以其作为 SERS 基底，不仅对样品拉曼信号有很大的增强能力，而且信号的重现性也非常好[44]。

（10）纳米材料制备法。利用日益成熟的纳米材料的制备技术，已经可以获得颗粒形状和大小可以很好控制的纳米颗粒，并将其作为模型材料来研究 SERS 的增强机理。如 van Duyne 等发展纳米光刻（nanolithography）的方法[45,46]，制备出大小和形状可以控制的 Ag 纳米颗粒点阵。利用电子束光刻技术，Felidj 等加工出大小和间距可以控制的 Au 纳米点阵，从而可以定量地研究纳米粒子大小及其偶合情况对 SERS 增强的影响[47]。

综上所述，SERS 是纳米级尺度的粗糙表面或颗粒体系的异常光学增强效应。用化学刻蚀或沉积、电化学活化等方法制备 SERS 活性基底操作容易，但表面粗糙度具有很大随机性，形状和大小难以控制，同时，由于高粗糙度的表面一般也具有高的表面反应活性，因此，在这种表面 SERS 的电磁场增强和化学增强的贡献不易定量地分离。制备表面结构确定、分布均匀、尺寸确定的有序 SERS 基底是解决 SERS 两种增强机理定量分离问题的必经阶段。最近，田中群等制备了金/氧化

硅核壳结构纳米颗粒，可方便获取表面吸附物的表面增强拉曼光谱[48]。用较为简单的方法制备通用性强（即适用于不同激发波长）、增强因子大、紧密排列但物理分隔的粒子阵列基底将推动 SERS 在理论和应用领域的进一步发展[48]。

5.4.2　研究聚合物的 SERS 制样方法

对于聚合物来说，SERS 虽然有极高的灵敏度，并可提供丰富的有关分子结构的信息，但迄今为止，大多数 SERS 试验条件比较苛刻。多数 SERS 图是在电化学池中、在银胶表面或在超真空系统蒸发的金属镀膜表面获得的。Boerio 等将聚合物涂在真空蒸发后沉积在 CaF_2 表面的银的岛膜上，观察到某些聚合物的 SERS 光谱[49,50]。又有人把银蒸发后直接沉积在聚合物表面，也能观察列 SERS 现象。例如，图 5.42 给出表面沉积有一定厚度的银岛膜的石墨纤维的 SERS 光谱图。

真空蒸发、沉积的金属岛膜（Ag/CaF_2）虽能产生 SERS 效应，但其稳定性较差。在室温下放置 12h 以上或受热之后，其增强因子明显下降。这一缺点给实际应用带来很大的局限性。

为了使 SERS 能为大多数研究工作者掌握，薛奇等试验了用硝酸蚀刻法制备具有 SERS 活性的金属表面，再将聚合物稀溶液涂在其上面，并使溶剂缓慢挥发，便可直接在空气或其他介质中收集 SERS 光谱，增强因子可达 $10^5 \sim 10^6$。用该方法收集的酞菁酸钴分子在银表面的 SERS 光谱，检测灵敏度达 10^{-2} 个单分子层[51,52]，而 4，4′-联二吡啶的检测灵敏度达 10^{-1} 个单分子层[53]。硝酸蚀刻法制备的金属表面还具有良好的稳定性，在较长时间的放置或加热后，仍具有 SERS 活性。图 5.43 对比了硝酸蚀刻的铜表面及 Ag/CaF_2 表面 SERS 效应在加热之后的变化。由图 5.43（a）可见，在长时间加热后，硝酸蚀刻的铜仍然呈现很高的增强因子，得到的 SERS 光谱清晰地呈现了样品分子聚苯并咪唑的特征拉曼谱线。而涂在 Ag/CaF_2 表面的聚苯并咪唑样品经加热后，拉曼光谱信号很微弱，噪声也明显增大。硝酸蚀刻法制备的金属表面具有极大的灵敏度和稳定性，这提示我们借助于这个表面光谱技术研究金属表面吸附质的吸附态，可以对表面化学过程及复合材料界面微观结构进行原位研究[54-64]。

SERS 研究中最具突破性的贡献，是 1997 年美国印第安纳大学 Nie 研究组报道的利用 SERS 光谱方法检测到单分子吸附在单个金属银纳米粒子上的高质量 SERS 谱图[65]，其增强因子高达 10^{14}（即放大倍数达到百万亿倍），被认为是单分子科学最重要的研究方法之一。Nie 等还利用 SERS 标记的纳米粒子开展生物分子的检测工作[66]。对于聚合物来说，将其置于有序纳米结构的基底上进行 SERS 研究，将有助于 SERS 理论模型的建立。而理论计算的结果可望更好地和实验数据对照，从而全面地解释各种实验现象[67-70]。

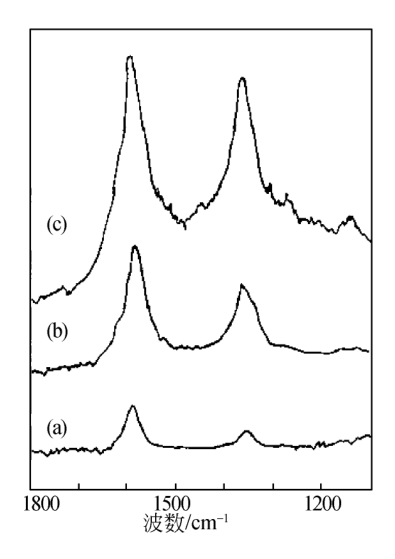


图 5.42　(a) 石墨纤维的普通拉曼光谱；(b) 石墨纤维表面真空沉积 51Å 厚的银岛膜的 SERS 光谱；(c) 石墨纤维表面真空沉积 106Å 厚的银岛膜的 SERS 光谱

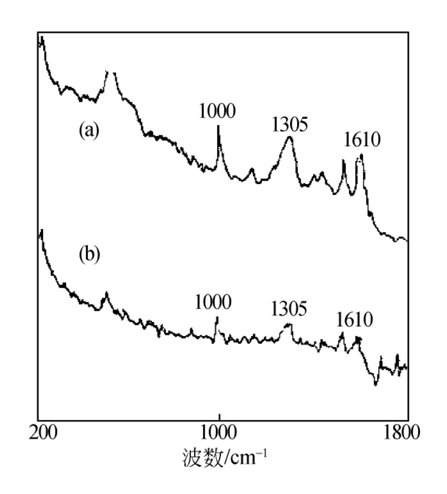


图 5.43　聚苯并咪唑在不同基底上加热 130℃、8h 后的 SERS 光谱

(a) 在硝酸蚀刻后的铜表面；(b) 在真空蒸发、沉积的 Ag/CaF_2 表面

5.4.3　用 SERS 研究聚合物在金属表面的取向

当用 SERS 研究高分子在金属表面的吸附态时，可得到聚合物侧链或主链某些官能团的排列方式。试验采取了如下两种制样方式：

(1) 将聚合物稀溶液铺展在用硝酸蚀刻后的金属表面，待溶剂缓慢挥发后，将得到的样品进行 SERS 谱测定，结果如图 5.44 (a) 所示。

(2) 将硝酸蚀刻后的金属浸泡在聚合物热溶液中约 5min，取出后再缓慢挥发溶剂，测定的 SERS 谱如图 5.44 (b) 所示。

试验中所用的样品为聚苯并咪唑-*N*，*N*-二甲基甲酰胺（DMF）溶液，浓度为 0.04%。由图 5.44 可以看出，虽然所用的金属（Ag）及样品都一样，但不同的制样方法得到的 SERS 图几乎完全不同。图 5.44 (a) 呈现较强的峰位于 $510cm^{-1}$，而在图 5.44 (b) 中这一位置几乎没有明显的谱线。图 5.44 (b) 在 $1000cm^{-1}$ 及 $1610cm^{-1}$ 有强烈的拉曼谱线，但图 5.44 (a) 中这两条谱线却非常弱。在芳香族拉曼光谱中，$1000cm^{-1}$ 及 $1610cm^{-1}$ 谱带归属于芳环的面内振动，该振动模式的矢量与苯环或杂环平面相平行。$510cm^{-1}$ 谱带归属于芳环的面外变形振动，该振动模式的矢量与环平面相垂直。根据振动光谱的选择定则，当某振动模式的矢量与表面垂直时，该种振动的谱带有明显的增强，而当某振动与表面平行时，则相对应的振动谱带（红外、拉曼）明显地变弱。在图 5.44 (a) 中，

面外振动谱带较强，而面内振动很弱，表示芳环与表面相平行，即“平躺”在表面。图 5. 44（b）的面外振动很弱，但呈现强烈的面内振动谱带，表示芳环与表面相垂直，即“站立”在表面。

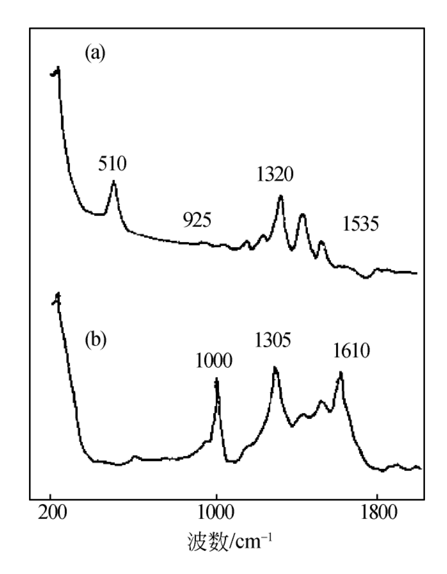


图 5. 44　聚苯并咪唑在银表面的 SERS 光谱

（a）稀溶液铺展法制样；（b）银片浸泡法制样

用类似的制样方法研究聚乙烯基吡啶和聚组氨酸在银片表面的 SERS 光谱，会得到与聚苯并咪唑类似的取向态信息[55, 56]。更有趣的现象是：对“平躺”状态的聚合物 - 金属样品加热时，会转化成在金属表面的“站立”状态；而对处于“站立”状态的样品加热时，不能转化成“平躺”状态。这说明上述含氮杂环的聚合物，在通过氮原子上未共用电子对与金属表面配位时，比通过杂环上大 π 键与金属表面配位更加稳定[55]。

5. 4. 4　用 SERS 研究界面化学

作为涂料或防护膜，高聚物在金属表面的厚度往往大于 1μm。在实验室中用作研究目的的金属表面“薄层”聚合物膜，厚度至少在几十个纳米以上。但是真正处于“界面相”，也即直接与金属接触的界面区域，大约只有几个埃至 30Å 的厚度。要透过厚度为几十个纳米的聚合物膜，观察界面区域的信息，是非常困难的，因为不管是红外光谱还是电子显微镜都不能排除厚度为几百个埃的本体的干扰而观察到界面相的结构或形貌。SERS 对第一层分子的增强效应最强（可达 10^5 倍），离金属表面越远，增强效应逐次降低。所以即使金属表面的高分子涂层有几百个纳米厚，得到的 SERS 光谱仍然只反映与金属表面直接接触或离金属

表面最近的一至数纳米的结构。SERS 的这一独特优点，可以用来研究复合材料界面相的结构，薛奇等用 SERS 技术发现了聚丙烯腈（PAN）与金属银直接相连的界面区的低温环化及石墨化的催化反应。

图 5.45 为涂在光滑银表面的 PAN 红外 - 反射吸收光谱［(a)］和普通拉曼光谱［(b)］，以及涂在硝酸刻蚀后的粗糙的银表面的 SERS 光谱［(c)］。由图可见，红外 - 反射吸收光谱与 PAN 的普通透射谱没有明显的区别，但普通拉曼光谱并未给出明显的拉曼线，这是由于样品太薄的缘故。SERS 具有强烈的增强效应，图 5.45（c）呈现了清晰的拉曼谱带，但奇怪的是其拉曼光谱与 PAN 完全不同，拉曼线 1600cm^{-1}、1080cm^{-1}、1000cm^{-1}是典型的芳环的振动吸收峰。因此可以推测，PAN 在银表面已经被催化环化了，而红外光谱显示了聚合膜本体仍然是 PAN，由此可以推测，只有与银直接相连的界面相是环化了的产物。

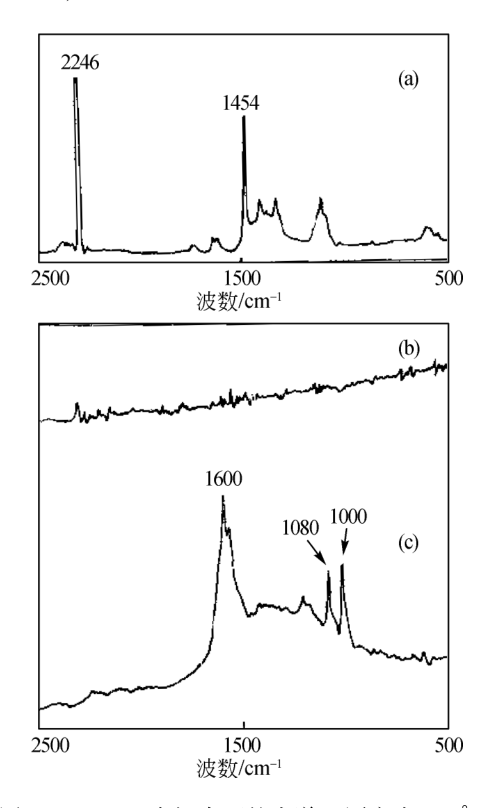


图 5.45　PAN 在银表面的光谱（厚度为 300Å）

（a）PAN 在光滑银表面的红外 - 反射吸收光谱；（b）PAN 在光滑银表面的普通拉曼光谱；（c）PAN 在粗糙银表面的 SERS 光谱

图 5.46 为涂在银表面、厚度约为 300nm 的 PAN 的光谱，样品在光谱测试之前，曾在 80℃分别加热 24h 和 6h。图 5.46（a）和（c）分别为 PAN 在粗糙银表面的漫反射红外光谱及 SERS 光谱，图 5.46（b）为 PAN 在光滑银表面的漫反射红外光谱。图 5.46（a）和（b）基本上是 PAN 的本体光谱，而图 5.46（c）则完全是石墨光谱，表示 PAN 在粗糙银表面的界面区域中已完全转化为石墨，而本体区域依然是 PAN。这一现象是非常奇特的，因为工业上用 PAN 纤维制造碳纤维至少要在 1000℃加热 24h，而通过 SERS 观察到在粗糙的银表面只需在 80℃加热 6h 即可实现 PAN 向石墨的转化。图 5.47 为 PAN 向石墨低温转化的示意图。当 PAN 从稀溶液中沉积到金属表面时，C ═N 侧基与金属配位，薛奇等用 SERS 跟踪了这一过程，观察到在吸附初期 C ═N 拉曼线由 2245cm^{-1}向 2160cm^{-1}移动[55]，这表明C ═N 是通过 π 键与银表面配位的。图 5.46 中的 SERS 光谱呈现了典型的芳杂环的拉曼线，表示 PAN 在界面区域已经环化，由于银的催化效应，通常需在 200～300 度才能实现的 PAN 环化，在室温下即能完成，加热至 80℃后，又实现了石墨化的过程，如图 5.46 的 SERS 光谱及图 5.47 的示意图所示。

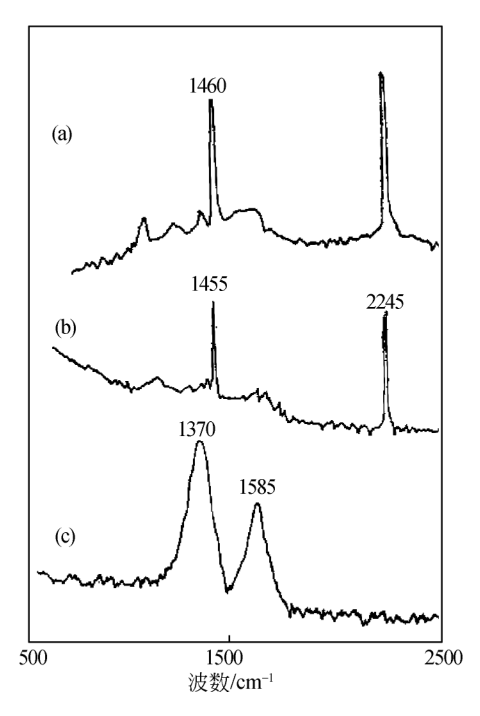


图 5.46 （a）PAN 在粗糙银表面加热 80℃，24h 后的漫反射红外光谱；（b）PAN 在光滑银表面加热 80℃，24h 后的漫反射红外光谱；（c）PAN 在粗糙银表面加热 80℃，6h 后的 SERS 光谱。上述样品厚度均为 300nm

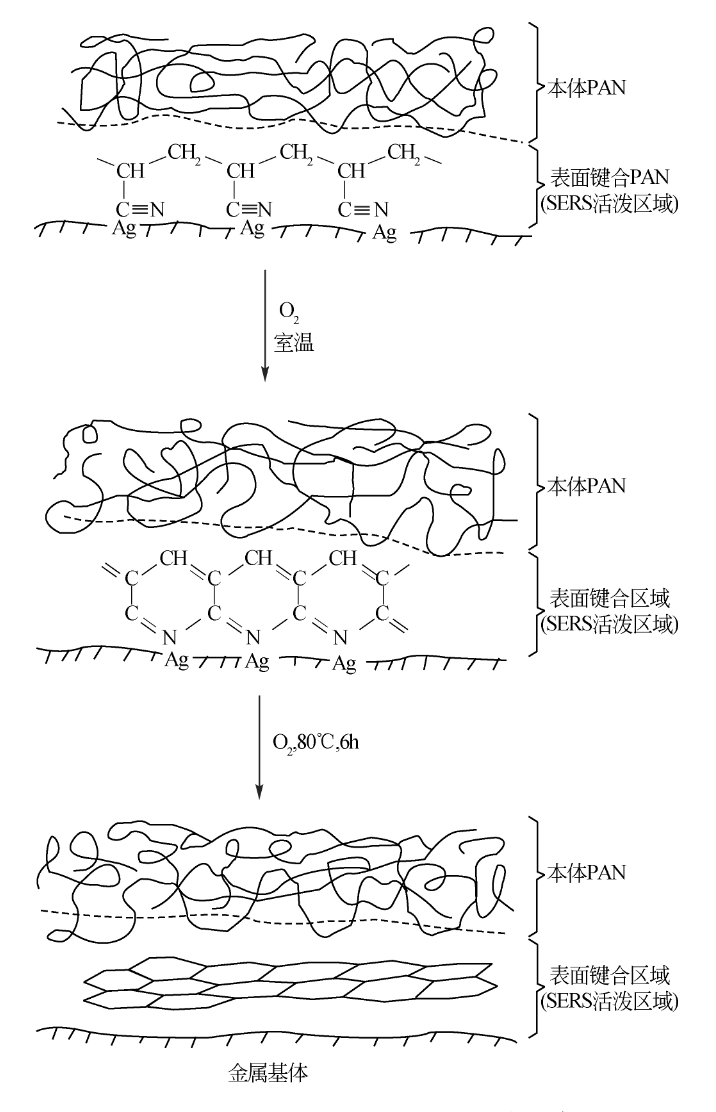


图 5.47　PAN 在界面相的环化、石墨化示意图

由于红外 - 反射吸收光谱及漫反射光谱都只能观察到 PAN 的结构，而 SERS 光谱却能测定到金属表面的芳环及石墨结构，因而可以推测银对 PAN 的催化环化及石墨化反应只涉及界面相区域，薄膜的本体部分仍为 PAN。通过这一例子可以看到 SERS 光谱在研究复合材料界面微观结构方面具有很高的灵敏度，可以有效地避开本体信息的干扰。

5.4.5　用 SERS 研究聚合物膜对金属表面的防腐蚀性能

氮杂环化合物在铜及其合金的防腐蚀方面有着广泛的用途。这是因为在共吸附氧的作用下，咪唑类化合物在铜或银等表面形成了致密的抗腐蚀膜[71]。由于 SERS 对靠近基底的单分子层具有高灵敏性，故可用来观察覆盖在聚合物膜下面的氧化物的生成情况，从而作为一种原位判断表面膜耐蚀性能的手段。图 5.48 为用苯并三氮唑及聚苯并咪唑处理过的铜片在加热情况下的原位 SERS 光谱。虽然这两种化合物在常温下具有优良的防腐蚀性能，但在高温下可以清楚地观察到在 480 ~ 630cm^{-1}出现的氧化铜及氧化亚铜的拉曼谱线[72]。

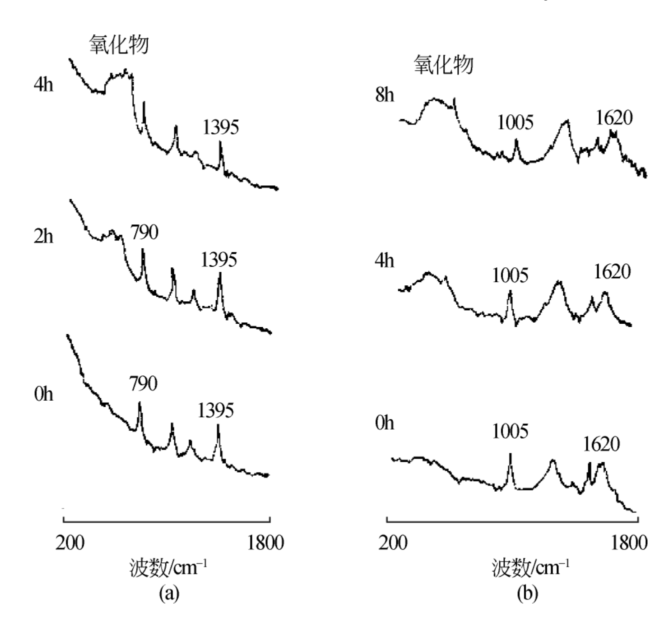


图 5.48　铜片在 200℃下氧化的原位 SERS 光谱

（a）用苯并三氮唑预先处理过的铜片；（b）用聚苯并咪唑预先处理过的铜片。注：加热时间标注在各谱左方

SERS 光谱中出现的氧化物的拉曼谱线表明在覆盖膜下金属发生了高温氧化。但是 SERS 研究发现，当用苯并三氮唑及聚苯并咪唑混合溶液处理铜片之后，金属表面呈现优良的耐高温氧化性能。

图 5.49 的原位 SERS 光谱表明，铜片经苯并三氮唑和聚苯并咪唑混合溶液处理后，比用单一化合物处理具有优良得多的耐高温腐蚀性。经循环伏安法研究发现，用上述混合溶液处理过的铜片表面生成了非常致密的保护层。这些研究结果都表明硝酸刻蚀的 SERS 活性基底特别适用于高温上许多表面化学问题的原位表征，而这些正是其他 SERS 活性基底所不能胜任的[73]。

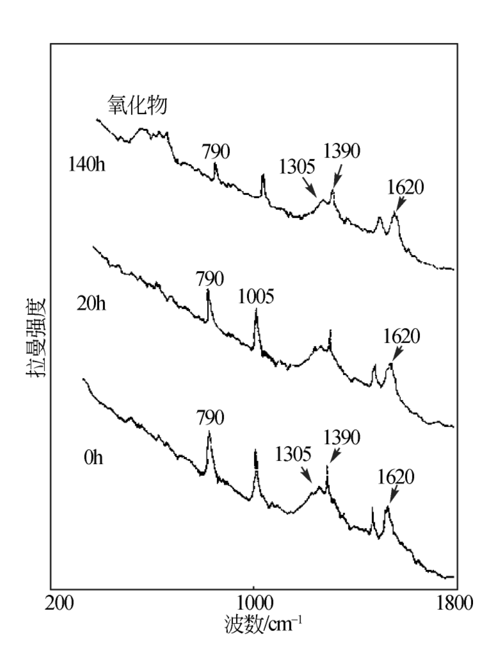


图 5.49　用苯并三氮唑与聚苯并咪唑混合溶液预处理过的铜片在 200℃的原位 SERS 光谱

注：加热时间标注在光谱左方

参 考 文 献

[1] Koenig J L. Spectroscopy of Polymer. Washington D C：American Chemical Society，1992.

[2] Willis H A. Proceedings of the 5th European Symposium on polymer Spectroscopy. Weinheim：Verlag Chemie；1979.

[3] Carey P R，Biological Applications of Raman and Resonance Raman Spectroscopy. New York：Academic Press，1982.

[4] 朱自莹，方一行．有机化学，1981，4：329.

[5] Koenig J L，Angood A C. J Polym Sci，Part A：Polym Phys，1970，8（10）：1787.

[6] Siesler H W，Holland-Moritz K. Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers. New York and Basel：Marcel Dekker Inc. 1980.

[7] Dudik J M，Johnson C R，Asher S A. J Phys Chem，1985，89（18）：3805.

[8] Inagaki F，Tasumi M，Shimanou T，Harada I. Bull Chem Soc Jpn，1972，45（11），3384.

[9] Liebman S A，Foltz C R，Reuwer J F，Obremski R J. Macromolecules 1971，4（1）：134.

[10] Maxfield J，Shepherd I W. Polymer，1975，16（7）：505-509.

[11] Van Werden K. Thesis：University of Cologne，Cologen，1976.

[12] Galiotis C, Young R J, Yeung P H J, Batchelder D N. J Mater Sci, 1984, 19 (11): 3640-3648.
[13] Robinson I M, Young R J, Galiotis C, Batchelder D N. J Mater Sci, 1987, 22 (10): 3642-3646.
[14] Robinson I M, Galiotis C, Batchelder D N, Young R J. J Mater Sci, 1991, 26 (9): 2293-2299.
[15] Hull D. An Introduction to Composite Materials. Cambridge: Cambridge University Press, 1981.
[16] Takayanagi M. High Modulus Polymer and Composites. Hong Kong: The Chinese University Press, 1985.
[17] Hwang W F, Wiff D R, Benner C L, Helminiak T E. J Macromol Sci Phys, 1983, B22 (2): 231-257.
[18] Krause S J, Haddock T, Lenhert P G, Obrien J F, Helminiak T E, Adams W W. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1986, 24 (9): 1991-2016.
[19] Krause S J, Haddock T B, Price G E, Adams W W. Polymer, 1988, 29 (2): 195-206.
[20] Batchelder D N, Bloor D. Advances in Infrared and Raman Spectroscopy. New York: Wiley-Heyden, 1984.
[21] Robinson I M, Zakikhani M, Day R J, Young R J, Galiotis C. J Mater Sci Lett, 1987, 6 (10): 1212-1214.
[22] Young R J, Day R J, Ang P P. Polym Commun, 1990, 31 (2): 47-49.
[23] Young R J, Lu D, Day R J, Knoff W F, Davis H A. J Mater Sci, 1992, 27 (20): 5431-5440.
[24] 田就也, 王靖远, 张韫宝, 梁映秋. 中国科学 B 辑, 1991, 11: 1139.
[25] Chase D B. J Amer Chem Soc, 1986, 108 (24): 7485-7488.
[26] Jennings D E, Weber A, Brault J W. Appl Opt, 1986, 25 (2): 284-290.
[27] Shuming N, Katrina L, James J, John F R, Yu N-T. Spectroscopy , 1990, 44 (4): 571-575.
[28] 顾仁敖, 齐专虹. 光谱学与光谱分析, 1993, 13 (3): 15-20.
[29] Cutler D J, Mould H M, Bennett B, Turner A J. J Raman Spectrosc, 1991, 22 (7): 367-374.
[30] Fleischmann M, Hendra P J, McQuilla A J. Chem Phys Lett, 1974, 26 (2): 163-166.
[31] Maire D L J, van Duyne R P. J. Electroanal. Chem. 1977, 84: 1-20.
[32] Tian Z Q, Ren B, Wu D Y. J Phys Chem B, 2002, 106 (37): 9463-9483.
[33] 高书燕等. 化学通报, 2007, 12: 908.
[34] 石辉, 方炎. 光散射学报, 2008, 20: 34.
[35] Zheng J W, Li X W, Gu R N, Lu T H. J Phys Chem B, 2002, 106 (5): 1019-1023.
[36] Zhang J T, Li X L, Sun X M, Li Y D. J Phys Chem B, 2005, 109 (25): 12544-12548.
[37] Yao J L, Tang J, Wu D Y, Sun D M, Xue K H, Ren B, Mao B W, Tian Z Q. Sur Sci, 2002, 514 (1-3): 108-116.
[38] Yao J L, Pan G P, Xue K H, Wu D Y, Ren B, Sun D M, Tang J, Xu X, Tian Z Q. Pure Ap-

pl Chem, 2000, 72 (1-2): 221-228.

[39] Lu L H, Zhang H J, Sun G Y, Xi S Q, Wang H S, Li X L, Wang X, Zhao B. Langmuir, 2003, 19 (22): 9490-9493.

[40] Lu L H, Sun G Y, Zhang H J, Wang H S, Xi S Q, Hu J Q, Tian Z Q, Chen R. J Mater Chem, 2004, 14 (6): 1005-1009.

[41] 沈剑沧. 功能材料, 2007, 38: 465.

[42] Bantz K C, Haynes C L. Langmuir, 2008, 24 (11): 5862-5867.

[43] 韩敏, 方炎. 光电子· 激光, 2008, 19: 1072.

[44] Basu S, Pande S, Jana S, Bolisetty S, Pal T. Langmuir, 2008, 24 (10): 5562-5568.

[45] Haynes C L, van Duyne R P. J Phys Chem B, 2001, 105 (24): 5599-5611.

[46] Haynes C L, van Duyne R P. J Phys Chem B, 2003, 107 (30): 7426-7433.

[47] Felidj N, Truong S L, Aubard J, Levi G, Krenn J R, Hohenau A, Leitner A, Aussenegg F R. J Chem Phys, 2004, 120, (15): 7141-7146.

[48] Li J F, Huang Y F, Ding Y, Yang Z L, Li S B, Zhou X S, Fan F R, Zhang W, Zhou Z Y, Wu D Y, Ren B, Wang Z L, Tian Z Q. Nature, 2010, 464 (18): 392-395.

[49] Boerio F J. Thin Solid Films, 1989, 181: 423-433.

[50] Venkatachalam R S, Boerio F J, Roth P G, Tsai W H. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1988, 26 (12): 2447-2461.

[51] 薛奇, 丁建夫, 张明生. 科学通报, 1991, 3: 194.

[52] Xue G, Dong J, Zhang M S. Appl Spectrosc, 1991, 45 (5): 756-759.

[53] 薛奇, 董坚, 张峻峰, 丁建夫, 马敏. 物理化学学报, 1991, 7 (6): 708.

[54] 薛奇, 张峻峰, 董坚. 科学通报, 1992, 5: 424.

[55] Xue G, Dong J, Zhang J F. Macromolecules, 1991, 24 (14): 4195-4198.

[56] Gi X, Jian D. Polymer, 1992, 33 (3): 643-646.

[57] Xue G, Shen Q, Dong J. J Chem Soc, Faraday Trans, 1991, 87 (7): 1021-1023.

[58] Xue G, Dong J, Sheng Q. J Chem Soc, Dalton Trans, 1991, (3): 407-409.

[59] Gi X, Huang X Y, Ding J F. J Chem Soc, Faraday Trans, 1991, 87 (8): 1229-1232.

[60] Xue G, Dai Q P, Jiang S G. J Amer Chem Soc, 1988, 110 (8): 2393-2395.

[61] G Xue, Q Dai, J Ding. Chin J Polym Sci, 1989, 7 (7): 239.

[62] Xue G, Huang X Y, Dong J, Zhang J F. J Electroanal Chem, 1991, 310 (1-2): 139-148.

[63] Xue G, Shi G Q, Ding J F, Chang W M, Chen R S. J Adhes Sci Technol, 1990, 4 (9): 723-732.

[64] Xue G, Dong J, Wu P Y. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1992, 30 (10): 1097-1102.

[65] Nie S, Emory S R. Science, 1997, 275: 1102.

[66] Doering W E, Nie S M. Anal Chem, 2003, 75 (22): 6171-6176.

[67] Freeman R G, Grabar K C, Allison K J, Bright R M, Davis J A, Guthrie A P, Hommer M B, Jackson M A, Smith P C, Walter D G, Natan M J. Science, 1995, 267 (5204): 1629-1632.

[68] Schwartzberg A M, Grant C D, Wolcott A, Talley C E, Huser T R, Bogomolni R, Zhang J Z.

J Phys Chem B, 2004, 108 (50): 19191-19197.
[69] Wang H, Levin C S, Halas N J. J Amer Chem Soc, 2005, 127 (43): 14992-14993.
[70] Jung H Y, Park Y K, Park S, Kim S K. Anal Chim Acta, 2007, 602 (2): 236-243.
[71] Xue G, Ding J F, Lu P, Dong J. J Phys Chem, 1991, 95 (19): 7380-7384.
[72] Xue G. Prog Polym Sci, 1994, 19 (2): 317-388.
[73] Xue G, Lu Y, Zhang J F. Macromolecules, 1994, 27 (3): 809-813.

第6章　核磁共振波谱法

核磁共振（nuclear magnetic resonance，缩写为 NMR）波谱实际上也是一种吸收光谱。测定 NMR 谱的根据是某些原子核在磁场中产生能量分裂，形成能级。用一定频率的电磁波对样品进行照射，就可使特定结构环境中的原子核实现共振跃迁，在照射扫描中记录发生共振时的信号位置和强度，就可得到 NMR 谱。谱图中的共振信号位置反应样品分子的局部结构（例如官能团、分子构象等）；信号强度则往往与有关原子核在样品中存在的量有关。在目前通常选用的磁场强度下（1.4～14 T），测量 NMR 谱所需的照射电磁波落在射频区（60～600 MHz）。

核磁共振谱可按照测定的对象分类，测定氢核的称为氢谱，常用^{1}H NMR 谱表示；测定碳-13 核的称为碳谱，常用^{13}C NMR 谱表示。原则上，凡是自旋量子数（I）不等于零的原子核，都可以测得 NMR 信号。在高分子结构研究中，有实用价值的有^{1}H，^{13}C，^{19}F，^{29}Si，^{15}N，^{31}P 及 Se 等 NMR 信号，其中以氢谱和碳谱应用最为广泛。

核磁共振也可按样品的状态分类，测定溶解于溶剂中的溶质的分子结构称为溶液 NMR；测定固体样品的称为固体 NMR。在高分子结构研究中，固体 NMR 发挥了特殊的作用。

1939 年美国粒子物理学家 Rabi 等发展了真空分子束的技术，首次观测到了磁共振现象，他也因此获得了 1944 年的诺贝尔物理学奖。时隔 7 年，Purcell 和 Bloch 于 1946 年几乎在相同的时间内，用不同的方法各自独立地观察到了宏观物质的核磁共振现象，这一重大的发现使他们分享了 1952 年的诺贝尔物理学奖。此后 NMR 在化学领域中迅速得到广泛应用，极大地推动了化学学科的发展。20 世纪 60～70 年代 Ernst 引入了傅里叶变换技术并创立二维核磁共振波谱学，使 NMR 研究领域进一步扩展到分子生物学，他也因此获得了 1991 年的诺贝尔化学奖。2002 年的诺贝尔化学奖的一半授予瑞士科学家 Wüthrich，以表彰他用多维 NMR 波谱学方法在测定溶液中蛋白质结构的三维构象方面的开创性贡献。而美国科学家 Lauterbur 和英国科学家 Mansfield 在 NMR 成像方面取得的突破性成就，为材料科学的发展和临床诊断技术开辟了一条新的途径，2003 年的诺贝尔生理和医学奖肯定了他们的成就。这五次诺贝尔奖（图 6.1）充分肯定了 NMR 技术为人类社会所做的巨大贡献，如今，飞速发展的 NMR 技术已经成为科研和医学

领域不可或缺的手段。

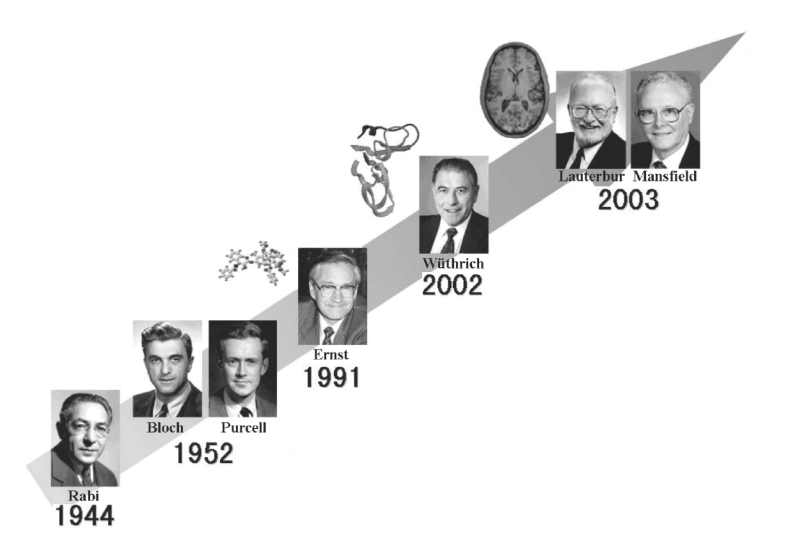


图 6.1 核磁共振波谱学领域取得的五次重大成就和诺贝尔奖

在过去的 20 年中，NMR 谱在研究溶液及固体状态的材料结构中取得了巨大的进展。尤其是高分辨率固体 NMR 技术，常常综合利用魔角旋转、交叉极化及偶极去偶等措施，再加上适当的脉冲程序，已经可以方便地用来研究固体高分子的化学组成、形态、构型、构象及动力学。NMR 成像技术可以直接观察材料内部的缺陷，指导高分子加工过程。因此，固体高分辨率 NMR 已发展成研究高分子结构与性质的有力工具[1-3]。

6.1 核磁共振波谱基本原理

某些原子核和电子一样，也有自旋现象，因而具有一定的自旋角动量。因为原子核是带电粒子，犹如电流流过线圈产生磁场一样，原子核自旋运动也会产生磁场，因而具有磁偶极矩，简称磁矩。

原子核的自旋角动量与原子核的自旋量子数 I 有关，I 的数值取决于原子核的质量数和原子序数。I 的数值分三类：$I = 0$，$\frac{1}{2}$，$> \frac{1}{2}$。$I = 0$ 的原子核没有自旋现象。$I = \frac{1}{2}$的原子核，其核电荷呈球形对称分布，它们具有各向同性的性质，在适当的条件下产生 NMR 信号。属这类性质的原子核有^{1}H，^{13}C，^{19}F，^{15}N，^{29}Si，^{31}P，Se 等。$I > \frac{1}{2}$ 的原子核，核电荷呈椭球形，这类原子核具有各向异性，核电

荷的性质用电四极矩来描述。它们能对邻近磁核的共振信号产生影响，在分析谱图时必须加以考虑。

6.1.1　核磁共振波谱的基本概念

1. *核磁在磁场中的共振现象*

一个自旋的原子核放在静止的外磁场（H_0）中，核磁矩受到 H_0 的作用力，围绕 H_0 产生类似于陀螺一样的进动，如图 6.2 所示。设 H_0 的方向与 z 轴方向重合，核磁矩 μ 与 H_0 的夹角为 θ，则 μ 与 H_0 相互作用的能量为

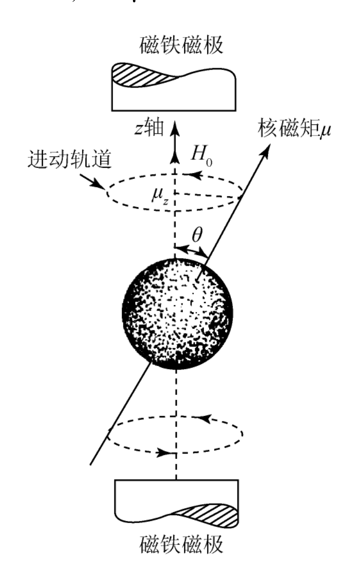


图 6.2　自旋的原子核在外磁场中的进动

$$E = |\mu| \cdot |H_0| \cdot \cos\theta = -\mu_z \cdot H_0 \tag{6.1}$$

式中：μ_z 为 μ 在 z 轴方向的分量，能量 E 也可表示为

$$E = \gamma m \hbar H_0 \tag{6.2}$$

式中：m 为磁量子数，对于自旋量子数为 I 的原子核，m 有（$2I+1$）个值；$\hbar$ 为普朗克常量除以 2π；比例常数 γ 称为磁旋比，它是核磁的重要常数，跃迁所遵循的选律为 $\Delta m = \pm 1$。这就是说，原子核只能在相邻磁能级间发生跃迁。根据式（6.2）可得出相邻两能级间的能差 ΔE 为

$$\Delta E = \gamma \hbar H_0 \tag{6.3}$$

在外磁场 H_0 中，核磁矩 μ 绕 H_0 进动的频率 ω_0 为

$$\omega_0 = \gamma \cdot H_0 = 2\pi\gamma_0 \tag{6.4}$$

式（6.4）称为拉莫尔（Larmor）方程。式中：ω_0（rad· s^{-1}）或 γ_0（Hz）称为拉莫尔频率。

对一个周期运动体系施加一周期变化的外力，若要使运动体系有效地从外界吸收能量，必须是运动体系的频率与外力的变化频率相同，这就是所谓“共振条件”。核磁共振也是这样，若用频率为 ω 的射频去照射在 H_0 中进动的磁核，只有当 ω 等于磁核的拉莫尔频率（ω_0）时，原子核才能有效地吸收射频辐射的能量（$\Delta E = \gamma\hbar H_0$），从低能态跃迁到高能态，实现核磁共振。由式（6.2）可知，原子核在外磁场中有（$2I+1$）个能级。这表明在静止磁场中原子核的能量是量子化的。例如 $I = 1/2$ 的磁核，当 $m = +1/2$ 时，μ_z 与 H_0 取向相同，E 值为负，原子核处于低能态 E_1；当 $m = -1/2$ 时，μ_z 与 H_0 取向相反，E 值为正，原子核处于高能态 E_2。

在实验中，照射样品的射频场是由 x 轴上的振荡线圈提供的（见图 6.3）。线圈发射出来的射频线偏振磁场为 $2H_1\cos\omega t$。当旋转磁场 H_1 的频率和方向与磁核的拉莫尔频率和进动方向相同时，磁核从 H_1 吸收能量产生跃迁，在 y 轴上的接收线圈就感应出 NMR 信号。

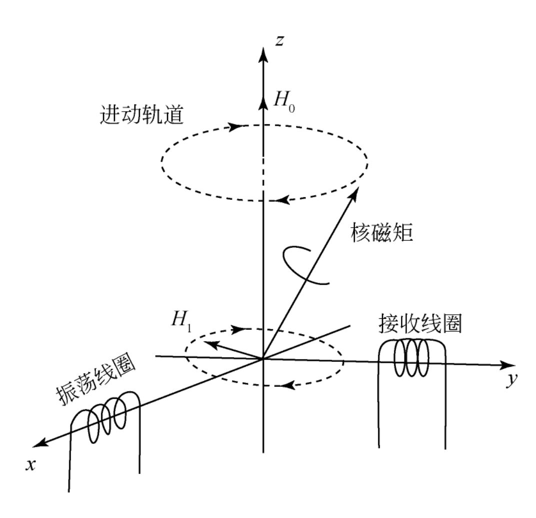


图 6.3　由振荡线圈所产生的旋转磁场

2. 弛豫过程

把[1]H，[13]C 等自旋量子数 $I = 1/2$ 的原子核放在外磁场 H_0 中，原子核的磁能级分裂成为（$2I+1$）个。磁核优先分布在低能级上，但是高、低能级间能量差很

小，磁核在热运动中仍有机会从低能级向高能级跃迁，整个体系处在高、低能级的动态平衡之中。平衡状态各能级的粒子集居数遵从玻尔兹曼（Boltzmann）规律。

在室温下，处于低能态的核的数目 N_1 比处于高能态的核的数目 N_2 只多 7%。当选用射频场去照射样品时，在单位时间内从低能级向高能级跃迁的粒子数，将多于从高能级向低能级跃迁的粒子数，玻尔兹曼分布失去平衡，核体系呈激发态。若仅仅只有上述跃迁过程，随着时间的推移，低能级上所过量的粒子数越来越少，最后高、低能级上分布的粒子数相等，核体系就没有净的能量吸收，NMR 信号也随之消失。但实际上只要合理地选用照射强度 H_1 及试验方法，就可以连续地观察到 NMR 信号，说明在射频照射停止的问题中存在着磁核从受激态高能级失去能量跳回至低能级的过程，即“弛豫”过程。在普通核磁共振中，弛豫过程分类两类，一类是自旋－晶格弛豫，一类是自旋－自旋弛豫。

在自旋－晶格弛豫过程中，一些核的能量转移到周围粒子中去，由高能态回到低能态。这一过程也称为“纵向弛豫”。通过纵向弛豫达到热平衡需要一定时间，通常用半衰期 T_1 表示。T_1 是处于高能态核寿命的一个量度。T_1 越小，表示弛豫效率越高。T_1 的数值与核的种类、样品所处的状态和温度有关。固体的振动和转动频率比较小，难以有效地产生纵向弛豫，所以 T_1 值很大，有时可达几小时。气体及液体的 T_1 值则很小，一般在 $10^{-2}\sim100$ s。

自旋－自旋弛豫过程就是一个核的能量被转移至另一个核，而各种取向的核总数并未改变的过程，也称为“横向弛豫”。当同一类的两个相邻的核，具有相同的进动频率而处于不同的自旋状态，每一个核的磁场就能相互作用而引起能态的互相变换，处于高能态的核回到低能态，而同时处于低能态的核被激发到高能态。显然，横向弛豫与体系保持共振吸收条件无关。横向弛豫过程用半衰期 T_2 表示，它给出关于共振频率分布及磁核所处的局部磁场的信息。固体和黏稠液体的 T_2 一般很小，气体及液体样品的 T_2 为 1s 左右。

弛豫时间虽有 T_1 和 T_2 之分，但对每一个核来说，它在较高能级所停留的时间只取决于 T_1 和 T_2 中最小者。例如固体样品的 T_1 虽然很长，但它的 T_2 特别短，T_2 使每一磁核高速往返于高低能级之间。

弛豫时间对谱线宽度影响很大。谱线的宽度与弛豫时间 T_2 成反比。固体样品 T_2 很小，所以谱线很宽。有电四极矩的磁核或受电四极矩影响的磁核，因为有很高的弛豫效率而吸收峰很宽，实际上常检测不到 NMR 信号，所以研究自旋量子数大于 1/2 的原子核的 NMR 信号难度较大。

有机和高分子化合物中与磁有关的一些常见元素原子核的特性列于表 6.1 中。

表 6.1　常见元素原子核的磁学性质

同位素	自然丰度/%	在 10kG 磁场中的共振频率/MHz	在固定磁场中的相对灵敏度	自旋量子数 I
^{1}H	99.98	42.577	1.000	1/2
^{2}H (D)	0.016	6.536	0.00964	1
^{13}C	1.108	10.705	0.0159	1/2
^{14}N	99.64	3.076	0.00101	1
^{15}N	0.365	4.315	0.00104	1/2
^{17}O	0.037	5.772	0.0291	5/2
^{19}F	100.0	40.055	0.834	1/2
^{29}Si	4.70	8.460	0.0785	1/2
^{31}P	100.0	17.235	0.0664	1/2
^{35}Cl	75.4	4.172	0.00471	3/2
^{37}Cl	24.6	3.472	0.00272	3/2

在表 6.1 中，只有 $I = 1/2$ 的一些核的共振信号在 NMR 谱学中有实际用途。其中最常见的有 ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{19}F, ^{31}P 等核。但是在一般条件下，只有 ^{1}H 及 ^{19}F 的 NMR 信号容易得到，因为它们的自然丰度和灵敏度都很高。$I = 1/2$ 的其他磁核，由于自然丰度或灵敏度低，在应用上受到限制。例如 ^{13}C 的自然丰度为 1.1%，相对灵敏度仅是质子的 1.6%，总的灵敏度只有质子的 1.7×10^{-4}。脉冲傅里叶变换技术应用于 NMR 后，才比较方便地获得了有价值的碳谱。由于高分子材料多数由 C—C 键构成主链，因而 ^{13}C 谱的 NMR 研究有着特殊的重要意义。

3. 化学位移

对孤立磁核来说，共振频率只取决于外磁场的强度，当磁场强度一定时，其共振频率是一定的。但是在分子体系中，由于各种磁核所处的化学环境不同而会产生不同的共振频率。这种共振频率的位移现象称为化学位移。化学位移来源于核外电子云的磁屏蔽效应。

化学位移是很小的数值，且与磁场强度有关。为了统一标定化学位移的数值，文献中定义无量纲的 δ 值为化学位移的值：

$$\delta/\text{ppm} = \frac{\nu_{样} - \nu_{标}}{\nu_{标}} \times 10^{6} \tag{6.5}$$

式中：$\nu_{样}$ 为被测磁核的共振频率；$\nu_{标}$ 为标准物磁核频率。δ 值单位为 ppm①，与磁

① ppm 为非法定用法。1ppm $= 1 \times 10^{-6}$，也可根据具体情况改为诸如 mg· L^{-1}，μg· g^{-1} 等。为遵循学科和读者阅读的习惯，本书仍沿用该用法。特此说明。

场强度无关。样品中特定磁核在不同磁场强度的仪器上测得的δ值相同。

文献中有时用τ值表示化学位移，τ与δ的换算关系为

$$\tau/\text{ppm} = 10.00 - \delta \tag{6.6}$$

在^{1}H NMR及^{13}C NMR谱中，最常用的标准物为四甲基硅烷（TMS），TMS的化学位移设定为零。标准物一般混在待测样品的溶液中，即所谓“内标法”。内标法的优点是可以抵消由溶剂等测试环境引起的误差。

TMS易溶于有机溶剂，所以是一种理想的内标试剂，但它不溶于水。在测水溶性样品的^{1}H NMR谱时，以叔丁醇等化合物作内标。叔丁醇相对于TMS的δ_H为1.231 ppm。通过简单换算，可求得水溶性样品以TMS为标准时的δ值。^{13}C NMR谱研究中常用的水溶性内标物是二噁烷（δ_C = 67.4 ppm）或叔丁醇（δ_C = 31.9 ppm）。

4. 自旋偶合

从化学位移的讨论可以推论：样品中有几种化学环境不同的磁核，NMR谱上就应该有几个吸收峰。但在采用高分辨核磁共振仪进行测定时，有些核的共振吸收峰会出现分裂。例如，用低分辨的NMR仪测定1，1，2-三氯乙烷，得到的NMR谱中有两条谱线，—CH_2—质子峰在δ = 3.95 ppm处，$\overset{|}{—CH—}$质子峰在δ = 5.77 ppm处。采用高分辨NMR仪测定时，得到的谱线是两组多重峰，即以δ = 3.95 ppm为中心的二重峰和以δ = 5.77 ppm为中心的三重峰。多重峰的谱线间距为6 Hz，如图6.4所示。

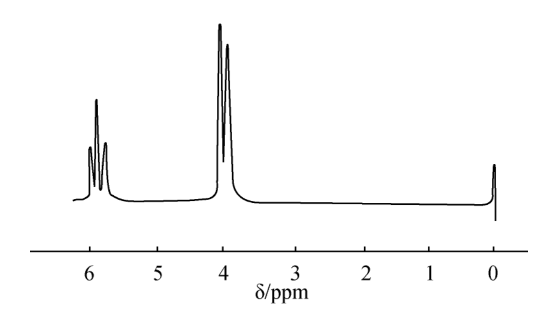


图6.4　1，1，2-三氯乙烷的^{1}H NMR谱

多重峰的出现是由于分子中相邻氢核自旋互相偶合造成的。

质子能自旋，相当于一个小磁铁，产生局部磁场。在外磁场中，氢核有两种取向：与外磁场同向的起增强外场的作用；与外磁场反向的起减弱外场的作用。质子在外磁场中两种取向的比例近于1。在1，1，2-三氯乙烷分子中，—CH_2—

的两个质子的自旋组合方式可以有 4 种，如表 6.2 所示。

表 6.2　1，1，2-三氯乙烷分子中质子的自旋组合

取向组合		氢核局部磁场	—CH— 上质子实受磁场
H 取向	H' 取向		
↑	↑	$2H$	H_0+2H
↑	↓	0	H_0
↓	↑	0	H_0
↓	↓	$-2H$	H_0-2H

注：外磁场 H_0 的方向为箭头方向；H 及 H' 分别代表—CH_2—上的两个质子磁场。

—CH_2—的自旋组合结果产生三种不同的局部磁场：H_0+2H，H_0，H_0-2H，使 —CH— 上的质子实受三种磁场作用，因而在其 NMR 谱中呈三重峰。这三个峰是对称分布的，各峰的面积比是 1∶2∶1。

同样 —CH— 质子也有两种取向，产生 H_0+H 及 H_0-H 两种不同的磁场，使—CH_2—的质子峰产生分裂，呈现面积比为 1∶1 的二重峰，如图 6.4 所示。

在同一分子中，这种核自旋与核自旋间相互作用的现象叫“自旋－自旋偶合”。由自旋－自旋偶合产生谱线分裂的现象叫“自旋－自旋裂分”。

由自旋偶合产生分裂的谱线间距叫偶合常数，用 J 表示，单位为 Hz。偶合常数是核自旋裂分强度的量度。它只是化合物分子属性，即只随磁核的环境不同而不同。偶合常数在分子结构的鉴定研究中是非常有用的。

偶合作用是通过成键的电子对间接传递的，不是通过空间磁场传递的，因此偶合的传递程度是有限的。在饱和烃化合物中，自旋－自旋偶合效应一般只传递到第三个单键。在共轭体系化合物中，偶合作用可沿共轭链传递到第四个键以上。偶合常数一般分为三类，即同碳偶合（H—C—H）常数，用 ^2J 或 J_{gem} 表示；邻碳偶合（H—C—C—H）常数，用 ^3J 或 J_{vic} 表示；远程偶合常数。^{1}H NMR 谱及 ^{13}C NMR谱中的偶合现象，将在以后的章节中详细讨论。

5. 核磁共振的信号强度

NMR 谱上信号峰的强度，正比于其峰下面的面积，也是提供结构信息的重要参数。在溶液 NMR 谱上可以用积分线高度反映出信号强度。各信号峰强度之比，应等于相应的质子数之比。图 6.5 是用质子峰积分线高度计算聚乙烯相对分子质量的实例。未知相对分子质量的聚乙烯结构式为 $CH_3(CH_2)_nCH_3$。图 6.5

中，化学位移为 1.2 ppm 的峰为—CH_2—上的质子峰，化学位移为 0.9 ppm 的峰为端基—CH_3 上的质子峰。图中两种质子峰积分线的高度比为 8∶1。由于每一根分子链含有两个—CH_3 端基，即每一根链含有 6 个甲基质子，故每根分子链含有 48 个亚甲基质子。因此，该分子式可写作为 $CH_3(CH_2)_{24}CH_3$。

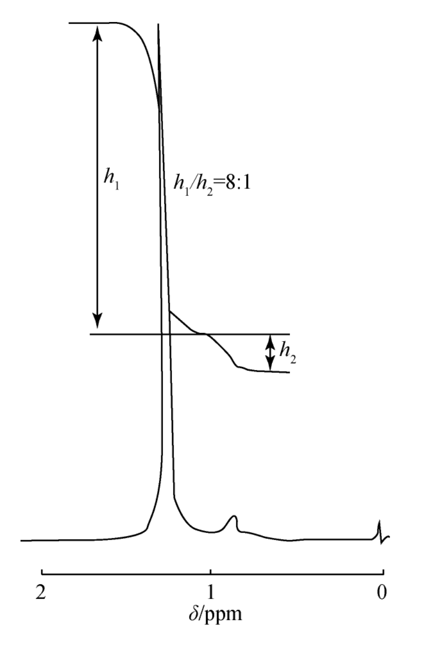


图 6.5　用[1]H NMR 积分线高度测定聚合度较低的聚乙烯相对分子质量

6. NMR 实验技术简介

目前高分辨 NMR 仪的类型很多，这里仅以连续波谱仪上常用的扫场法为例，来说明仪器的主要部件和测定的一般原理，关于脉冲傅里叶变换波谱仪，将留在碳谱一节中介绍。

图 6.6 是连续波核磁共振仪的示意图。仪器主要由以下部件组成：①磁铁；②射频振荡器；③样品管；④信号接收和记录系统。

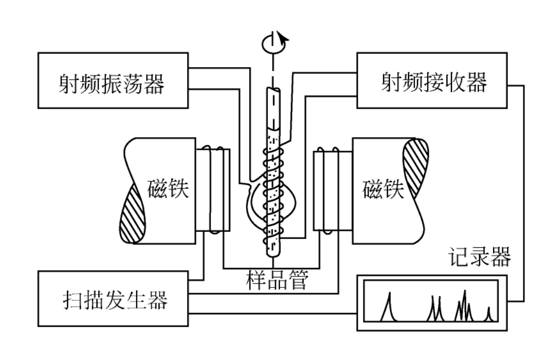


图 6.6　连续波核磁共振仪示意图

实验时样品管放在磁极中心，磁铁应该对样品提供强而均匀的磁场。但实际上磁铁的磁场不可能很均匀，因此需使样品管以一定速度旋转，以克服磁场不均匀所引起的信号峰加宽。射频振荡器不断地提供能量给振荡线圈，向样品发送固定频率的电磁波。绕在磁铁凸缘上的扫场线圈，由扫描发生器提供变化的直流电流，使样品除接受磁铁所提供的强磁场之外，再加一个可变的附加磁场。这个小的附加磁场由弱到强地连续变化，称为扫场（即场扫描）。在扫描过程中，样品

中不同化学环境的磁核，相继满足共振条件，在接收线圈中就会感应出共振信号，并将它送入射频接收器，经放大后输入记录器，自动记录下 NMR 谱。另一种扫频方法是采用固定磁场，用变化的射频扫描，也可得到完全一样的 NMR 谱。

测定时将样品配成溶液。做^{1}H NMR 谱时，常用外径为 6mm 的薄壁玻璃管。做^{13}C NMR 谱时，因^{13}C NMR 的灵敏度低，样品管外径可加大到 18mm。

在配制样品时溶剂的选择很重要。要求采用不产生干扰信号、溶解性能好、稳定的氘代溶剂。这些溶剂中残留未氘代的含^{1}H 物质，在 NMR 谱中出现溶剂小峰。由于溶剂的相对量很大，若使用含质子的溶剂（如氯仿、丙酮），除了产生极强的质子峰之外，还可观察到两组对称的小峰。一组称为旋转边峰，当样品管转速加快时，旋转边峰的间距加宽，强度减小，所以容易识别。另一组称为同位素边峰，是离主峰较远的两个对称小峰，由氯仿分子中^{13}C 与氢之间偶合引起的质子信号分裂所致，这对小峰的间距，就是两个偶合磁核的偶合常数$^1J_{^{13}CH}$，它与样品管的转速无关。同位素边峰也称^{13}C 卫星峰。如图 6.7 所示。

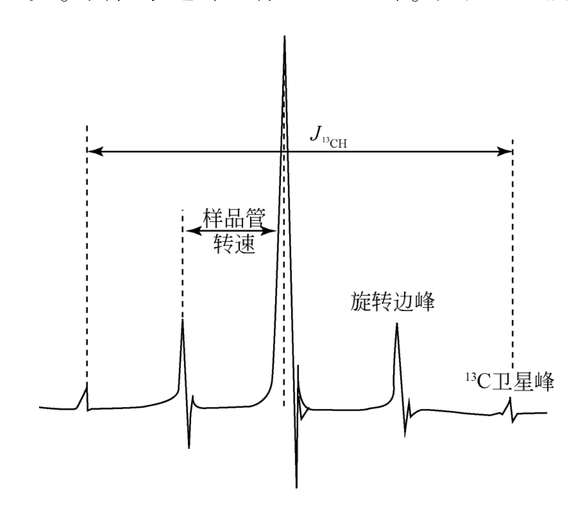


图 6.7　纯氯仿的质子信号、旋转边峰及同位素边峰

6.1.2　质子核磁共振谱

在核磁共振中，氢谱的研究最早，积累的资料也最丰富，多年来在有机化合物的结构测定、样品鉴定及动力学研究方面，是最有效的工具之一。氢谱也是研究高分子化合物化学结构的有效检测手段。

1. 质子的化学位移与分子结构的关系

样品分子中质子的化学位移，是利用 NMR 谱推断分子结构的重要参数，影

响质子化学位移的结构因素主要有下述几个方面。

（1）取代基的诱导效应和共轭效应。取代基的电负性，直接影响与它相连的碳原子上质子的化学位移，并且通过诱导方式传递给邻近碳上的质子。这主要是由于电负性较高的基团或原子使质子周围的电子云密度降低（去屏蔽），导致该质子的共振信号向低场移动（δ_H 值增大）。取代基的电负性愈大，质子的 δ 值愈大。

（2）碳原子的杂化状态。在碳—氢键的成键轨道中，如果 s 成分越高，则键电子云越靠近碳原子核，质子的 δ 值越大。烯碳（sp^2 杂化）和炔碳（sp 杂化）上质子的化学位移都大于饱和碳（sp^3 杂化）上质子的化学位移。

（3）邻近基团磁各向异性效应——远程屏蔽。芳环 π 电子云在外磁场 H_0 中会产生环形电子流。环形电子流所产生的感应磁场与 H_0 的方向相反，因此在苯环附近出现屏蔽区和去屏蔽区，苯的质子处于去屏蔽区，信号位置出现在低场（$\delta_H = 7.27$）。如果分子中有质子处于苯环的屏蔽区，则其共振信号向高场移动，即 δ_H 值变小[4]。

（4）氢键和溶剂效应。除了以上讨论的影响质子位移的主要因素之外，由于 NMR 样品配成溶液或采用纯液体，因此溶质和溶剂分子之间的相互作用（溶剂效应）和氢键的生成，对化学位移的影响有时也很明显。

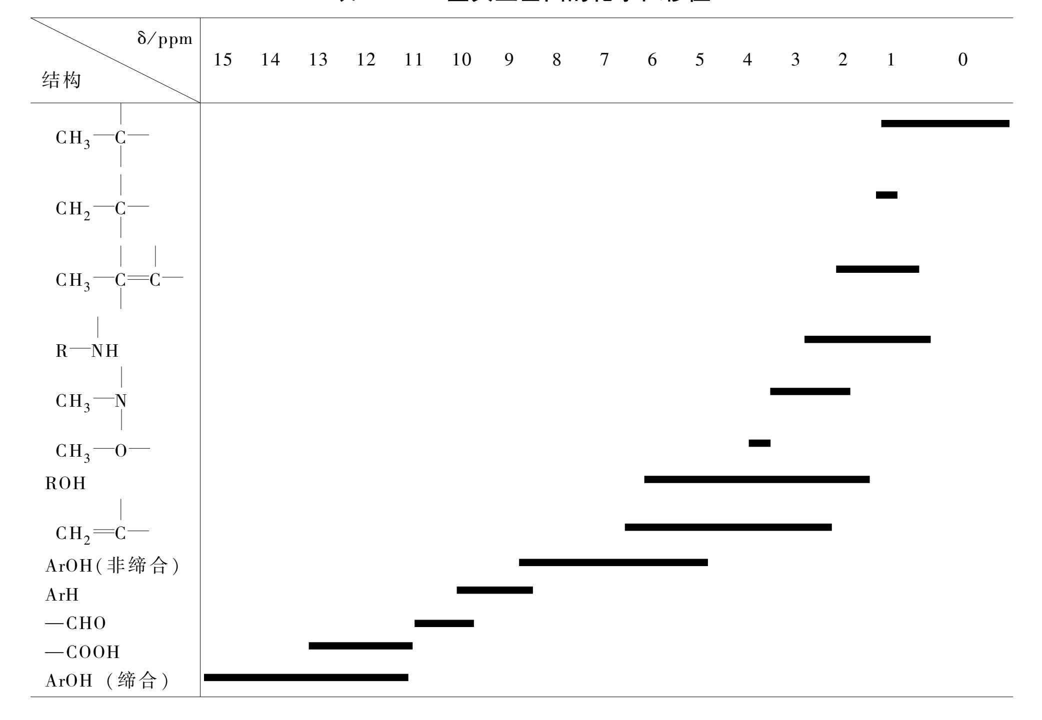
关于氢键的理论，目前仍在发展之中。一般认为^{1}H NMR 中，活泼质子的化学位移对氢键是非常敏感的，如乙醇在 CCl_4 中，当乙醇浓度分别为 10%，5% 和 0.5% 时，羟基质子的化学位移分别为 4.4ppm，3.7ppm 和 1.1ppm，但乙醇分子中 CH_2，CH_3 质子峰的化学位移却随着浓度的变化而变化很小。浓度减小，乙醇分子之间形成的氢键也减弱，羟基的化学位移向高场方向移动。但分子内氢键对活泼氢化学位移的影响，几乎与溶液的浓度无关。这一现象类似于氢键在红外光谱中的行为，如 57 页图 3.34 所示。

研究氢键的有效方法是 NMR 和 IR。许多学者用红外光谱对聚氨酯及聚酰胺中的氢键作了详细的、广泛的研究[5,6]。红外光谱中氢键的特征是 X—H┄Y 伸缩振动谱带变宽，频率降低，峰面积增大，无法区别同时存在的多种氢键。在 NMR 谱中，核磁共振参数如化学位移、线宽、偶合常数及弛豫时间取决于局部的磁环境，而化学位移则由化学结构及分子链的构型所决定。因此在聚氨酯溶液的^{1}H NMR 谱中，出现的多个 NH 峰，其不同的化学位移可作为 NH 形成氢键的种类的判据[7]。

除氢键作用外，采用不同的溶剂，化学位移也会发生变化，强极性溶剂的作用更加明显。溶剂也有磁各向异性效应或范德瓦尔斯引力效应。此外，温度、pH、同位素效应等因素也会影响化学位移的改变。

样品分子中质子的化学位移，是利用¹H NMR 谱推断分子结构的重要参数。一些典型基团的化学位移值列于表 6.3 中。

表 6.3 一些典型基团的化学位移值



2. 质子偶合常数与分子结构的关系

质子与邻近磁核偶合，在氢谱上将出现信号分裂。信号裂分的数目和偶合常数可以提供非常有用的结构信息。在很多情况下判断分子中某些结构单元是否存在，就是通过分裂模型来辨认的，例如在一些简单的图谱中，信号裂分为三重峰，说明质子与亚甲基相邻；信号裂分为四重峰，表明质子与甲基相连等。

在脂肪族化合物中，相隔两个键（H—C—H）的质子间偶合，称为“同碳偶合”，偶合常数用符号“$^2J_{HH}$”表示。相隔三个键（H—C—C—H 或者 H—C ═C—H）的质子间的偶合称为“邻碳偶合”，偶合常数用$^3J_{HH}$表示。在芳环体系中，质子相隔三个键的“邻位偶合”，相隔四个键的“间位偶合”，甚至相隔五个键的“对位偶合”都能观察得到。

偶合常数与分子的许多物理因素有关，其中最重要的是碳原子的杂化状态、传递偶合的两个碳氢键所在平面的夹角以及取代基的电负性等。

在有机化合物的氢谱中，除了质子间的偶合之外，质子与^{13}C，^{19}F 及^{31}P 等磁

核的偶合也常常出现，其偶合机理与质子 - 质子偶合相似，所不同的是它们（^{19}F、^{13}C、^{31}P）与质子间的偶合常数比 J_{HH} 大得多。

偶合系统的命名在谱图解析时是很重要的。现在普遍采用的命名法是以英文字母代表系统中各个磁核。26 个英文字母分成三组：A，B，C…为一组；M，N，O…为另一组；X，Y，Z 为第三组。磁等价磁核用同一字母代表，磁核数目注在字母的右下角。如 CH_4，可命名为 A_4 系统（M_4 或 X_4 也可以）。如果偶合磁核间的化学位移相差很小（$\Delta\nu/J<6$），则这些化学位移不同的磁核用同一组中的不同字母代表。如 $CH_2{=}CHI$，可用 ABC 系统来命名。如果偶合磁核间的化学位移相差较大（$\Delta\nu/J>6$），则用不同组的字母来命名。如 CH_2F_2 属于 A_2X_2 系统；$^{13}CH_2F_2$ 属于 AM_2X_2 系统；CH_3CH_2OH 属于 A_3M_2X 系统等。

自旋 - 自旋裂分现象对结构分析是非常有用的，可鉴定分子中的基团及其排列次序。大多数化合物的 NMR 谱都比较复杂，需要进行计算才能解析，但对于一级光谱，可以通过自旋 - 自旋裂分直接进行解析。如相互偶合的质子的化学位移差为 146 Hz（用 60MHz 仪器测量），偶合数 J 为 7Hz 时，即为一级光谱类。对于复杂的光谱，可用一些辅助实验方法进行简化，常用的方法如下：

（1）双照射去偶技术。所谓双照射去偶技术，就是在 NMR“扫频法”实验中除了使用一个连续变化的射频场扫描样品之外，还同时使用第二个较强的固定射频场照射样品。若要观察分子内特定质子与哪些磁核偶合，就要调整固定射频场的频率，使之等于特定质子的共振频率。由于固定射频场比较强，特定质子受其照射后迅速跃迁达到饱和，将不再与其他磁核偶合，得到的是消除该种质子与其他磁核偶合的去偶谱。对照去偶前后的谱图，就能找出与该质子有偶合关系的全部质子。在双照射技术中，去偶磁核与测定磁核相同时，称为同核去偶，质子 - 质子去偶就属于这一类；去偶磁核与测定磁核不同时，称为异核去偶。

（2）位移试剂。位移试剂主要用于分开重叠的谱线，常用的位移试剂为铕的配合物或镨的配合物。它们具有磁各向异性，对样品分子内的各个基团有不同的磁场作用，使各基团化学位移发生变化，因而使本来重叠的谱线分开。

（3）采用不同强度的磁场测定。当偶合裂分和化学位移相差不大，谱线难以分析时，采用不同磁场强度的仪器测定，会有助于谱图解析，特别是高磁场测定，更能使谱图简单化。由于偶合常数不随磁场变化，而化学位移（ν）却随着磁场强度的提高而变大，因而有可能确定各峰的归属。

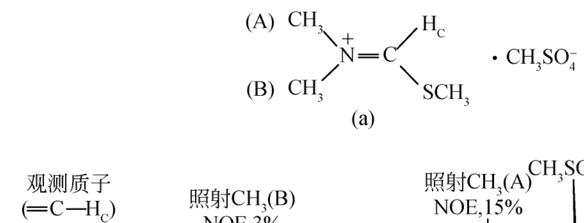
（4）重氢交换。分子中与杂原子连接的活泼氢，当样品溶液中加入几滴重水（D_2O）振摇数次之后，就能与重氢发生交换。交换后的氢谱不再出现活泼氢的信号，不过在 δ 为 4.5 ~5.0 ppm 时，却可看到 HOD 中质子所产生的单峰。倘若活泼氢与相邻的质子偶合，交换后的图谱中上述偶合裂分现象将消失，使图谱

得以简化。

3. 核的 Overhauser 效应

在双照射实验中，如果用干扰固定射频场对分子中的 A 核进行照射，则分子内距离 A 核很近的 B 核的共振信号峰面积将增加。这种现象称为磁核的 Overhauser 效应（nuclear Overhauser effect），常用 NOE 符号表示[8]。若两磁核的空间距离为 r，则 NOE 与 r^{-6} 呈线性关系。对于质子来说，只有 $r < 3.5$Å 时才能明显地观察到 NOE，磁核的信号峰面积最大可以增加到原来的 1.5 倍，因此 NOE 可以提供分子内磁核间的几何关系，在高分子构型及构象分析中非常有用[1]。

NOE 还可以用来指认 NMR 图谱中有关的共振信号。图 6.8 是某化合物的 ^{1}H NMR谱，利用 NOE 可以指认图谱中两个 N—CH_3 的归属。当双照射实验中干扰用的固定射频场的频率是低场氮甲基（A）信号频率时，处于最低场的烯碳质子（H_C）信号强度增加了 15%；当固定射频场的频率等于高场氮甲基（B）信号频率时，H_C 信号强度仅增加 3%，从而很容易得出结论：甲基（A）与烯碳质子处于顺位，甲基（B）和烯碳质子处于反位，相距较远，信号强度几乎不变。



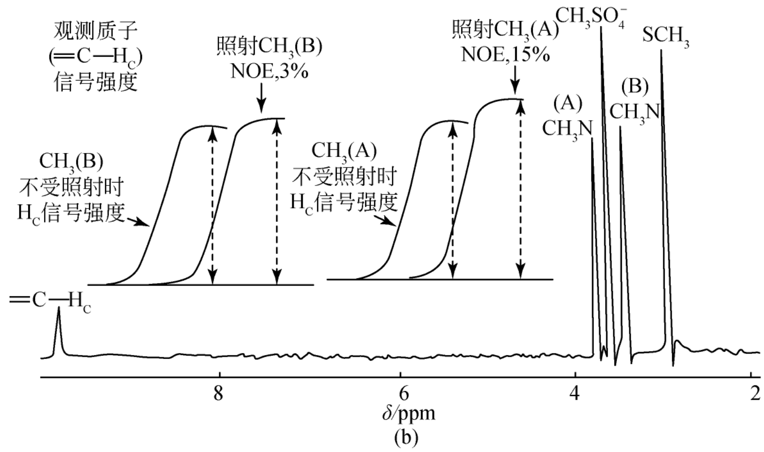


图 6.8　化合物结构（a）及其^{1}H NMR 谱和 NOE（b）

6.1.3　脉冲傅里叶变换核磁共振技术及碳-13 核磁共振谱

自然界存在着两种碳的同位素，^{12}C 和^{13}C。^{12}C（$I=0$）没有核磁共振现象。^{13}C（$I=1/2$）同氢核一样，有核磁共振现象，并可提供有用的核磁共振信息。但^{13}C 在自然界的丰度为 1.1%，磁旋比只有^{1}H 的 1/4，在 NMR 谱中，^{13}C 的信号强度还不到^{1}H 的 1/5700[1]，所以长时间以来，无法用测定氢谱的方法满意地测定和利用碳谱。到 20 世纪 60 年代后期，自从用傅里叶变换技术测定^{13}C 的核磁共振信号以来，碳谱的研究和应用才迅速发展起来。脉冲傅里叶变换（pulse Fourier transform）技术以它本身所独具的优点，扩大了 NMR 的应用范围。如今碳谱已成为有机、高分子化合物结构分析中最常用的工具之一。尤其在检测无氢官能团，如羰基、氰基、季碳等方面，以及在研究高分子链结构、形态、构象与构型等方面，碳谱更具有氢谱所无法比拟的优点。

1. 碳谱的测定技术和它的特点

在有机分子和高聚物分子中，同位素^{13}C 存在的量虽然很少，但它们的分布是均匀的；换句话说，在无数个有机分子中，或在很长的高分子碳链中，^{13}C 出现在碳链任何位置上的概率是相等的。因此化合物的碳谱可以完整地反映分子内部各种碳核的信息。

^{13}C 核磁共振的原理与^{1}H 核磁共振基本相同；但碳谱在测量和应用方面又有一定的特点。

由于^{13}C 共振信号弱，用一般的连续扫场（CW）法测定，得不到所需要的信号。但若利用信号累积，通过计算机把许多次 CW 扫描信号累加起来，则有望提高碳谱的信噪比。

但是这一方法在实用上受到很大的限制。因为一次 CW 扫描通常需要 500s，在碳谱测定的实际工作中是难以接受的。碳谱测定问题的真正解决，靠的是现在采用的傅里叶变换（FT）技术。

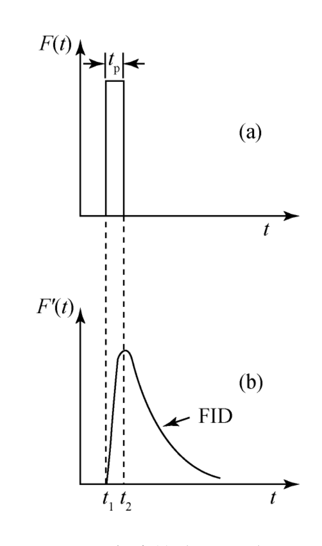


图 6.9　脉冲技术的测定过程

FT-NMR 技术的特点是把 CW 法中对样品进行的单频连续扫场（或固定磁场连续扫频），改成对样品进行宽频带（包含被测谱范围以内全部的频率）强脉冲照射。图 6.9 显示采用脉冲技术的一次测定的全过程。其中（a）是脉冲照射的信号强度–时间曲线。信号强度是时间的函数，用 $F(t)$ 表示。选定

的宽频带射频从 t_1 开始，对样品骤然进行照射，持续时间 t_p 后，又在时间 t_2 骤然停止。因为 t_p 大约只有 0.1ms，所以这种照射称为“脉冲照射”。图 6.9（b）是受照射后，被激发磁核纷纷向环境发射信号时的信号强度［$F'(t)$］－时间曲线。（a）和（b）采用同一个时间坐标，所以图 6.9 同时反映两种信号变化在时间上的对应关系。t_1 以前，样品磁核在磁场中处于热平衡条件下，没有信号输出；t_1 到 t_2，样品接受照射，所有被测磁核受激发，体系能量升高，同时发射信号，在 t_2 时达到最大值。t_2 以后，照射停止，处于激发态的体系一边弛豫一边发射信号，经过一定时间后恢复到 t_1 前的热平衡状态。

脉冲在 t_2 停止后，磁核继续发射的信号，称为自由衰减信号（free induction decay，FID）。它是时间的函数［图 6.9 中的 $F(t)$］，同时也是被测样品中各磁核的化学位移、偶合常数和弛豫时间等参数的函数，由仪器加以记录，如图 6.9 所示。以上就是一次脉冲照射测定的基本过程。

样品受脉冲照射后绘出的 FID 信号虽然包含着磁核在 NMR 中各种参数的特征，但不能直接从 FID 信号上读出这些特征。例如，图 6.10（a）是环己烯在脉冲照射后得到的 ^{13}C 的 FID 信号－时间曲线。它经过傅里叶变换后，转变成图 6.10（b）所示的 ^{13}C 信号－频率曲线。

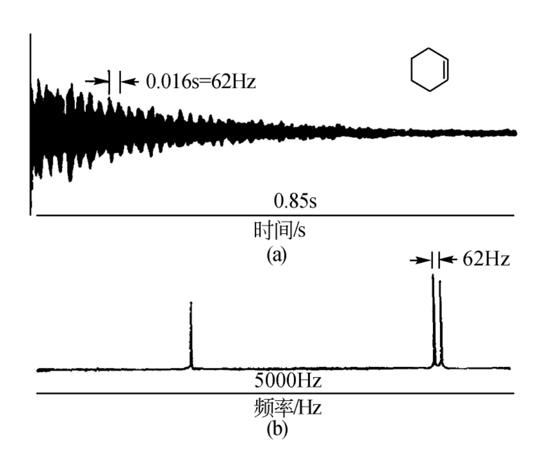


图 6.10　环己烯中 ^{13}C 的 FID 信号（a）和常规碳谱（b）

每个脉冲时间 t_p 仅 0.1 ms，FID 的时间也只有 1s 左右。所以 CW 一次扫描时间（～500s）内，FT 可完成 500 个测定周期。FT 技术累加次数越多，灵敏度越高。由脉冲 FT 技术测定的 NMR 的灵敏度比 CW 法高好几十倍。

由于 ^{13}C 的核外有 p 电子，它的核外电子云以顺磁屏蔽为主。在这种情况下，各类化合物位移的变化范围很宽，大约是氢谱的 20 倍。换句话说，结构上的微小变化就能引起化学位移的明显差别，所以分辨率很高。常规碳谱的扫描宽度为

200 ppm，而常规氢谱的扫描宽度只有 10 ppm。

在高分子化合物中，大多数碳都直接或间接地与质子相连。这些^{13}C—^{1}H之间有标量偶合，并且偶合常数又比较大，使得谱图上的每个碳信号都发生严重分裂。这不仅降低了灵敏度，而且容易出现信号重叠，难于分辨，从而限制了碳谱的实用价值。为了克服这一缺点，在碳谱中采用质子噪声去偶技术，或称为标量去偶（scalar decoupling）等照射技术可以达到这一目的。

类似于氢谱中的自旋－自旋偶合，^{13}C谱中应该有^{13}C—^{13}C偶合现象。但是由于^{13}C自然丰度很低，高分子链中大部分^{13}C被^{12}C所包围，每个C—C出现^{13}C—^{13}C对的概率还不到10^{-4}。因而^{13}C—^{13}C标量偶合的信号在^{13}C NMR谱中是很微弱的。只有在同位素^{13}C合成的高分子化合物的NMR谱中可以观察到^{13}C—^{13}C偶合现象。在碳谱中还可能出现^{13}C与其他原子的偶合，如与^{19}F等。

由于碳谱都采用FT-NMR技术，用这种方法测定时，^{13}C的灵敏度与各碳的弛豫时间有关。在不同的结构环境中，由于^{13}C的弛豫时间差别很大，加之质子去偶引起的NOE对不同的碳的增强效果也不一样，使碳谱上的信号强度不能正确地反映有关碳核在分子中的数目。所以，常规碳谱一般不能用作定量分析。

2. ^{13}C的化学位移

影响^{1}H化学位称的各种结构因素，基本上也影响^{13}C的化学位移。但因为^{13}C核外有p电子，p电子具有的非球状对称性质，使^{13}C的化学位移主要受顺磁屏蔽的影响。顺磁屏蔽的强度取决于碳的最低电子激发态与电子基态的能量差，差值越小，顺磁屏蔽项越大，^{13}C的化学位移值也越大。例如乙烷、乙炔、苯和丙酮的紫外吸收（λ_{max}）分别为135nm、180nm、254nm和275nm，它们的^{13}C化学位移依次为8ppm、75ppm、128ppm和205 ppm。此外，就取代基的影响而言，任何取代基对^{13}C化学位移的影响并不只限于与之直接相连的碳原子，而要延伸到好几个碳原子。顺磁屏蔽的存在，使得理论上解释化学位移更趋复杂。但从应用的角度来看，各种类型的^{1}H NMR和^{13}C NMR的化学位移值，从高场到低场的次序基本上是平行的（卤代烃除外）。图6.11为各类含碳官能团中^{13}C信号可能出现的范围。

3. ^{13}C与质子的偶合

碳谱中最重要的是^{13}C与^{1}H之间的偶合，这种偶合根据所通过的键数，分为$^{1}J_{CH}$，$^{2}J_{CH}$和$^{3}J_{CH}$。通过一个键的^{13}C—^{1}H偶合常数最大，通常为120～320Hz，分裂的^{13}C的信号峰有足够的强度，在碳谱中都可以直接观察到。但是在氢谱中，由于^{13}C—^{1}H的偶合所引起的质子信号分裂，只有在强峰的两侧才对称地出现很弱的卫星峰。

4. ^{13}C 与杂原子的偶合

当碳与某些杂原子连接时，由于碳与杂原子的偶合不受^{1}H 去偶的影响，所以在碳谱上可以看到这种偶合。其中比较重要的是与^{19}F, ^{31}P, D 等磁核的偶合[4]。碳与多种原子的偶合使谱线变得十分复杂，通过双照射去偶技术，可使谱线简化。如图 6.11 所示，十分复杂的 2，3，5，6-四氟苯酚的偶合的^{13}C 谱，经去偶后，可变得相对简单。当然去偶过程会丢失与核间精细结构相关的信息。

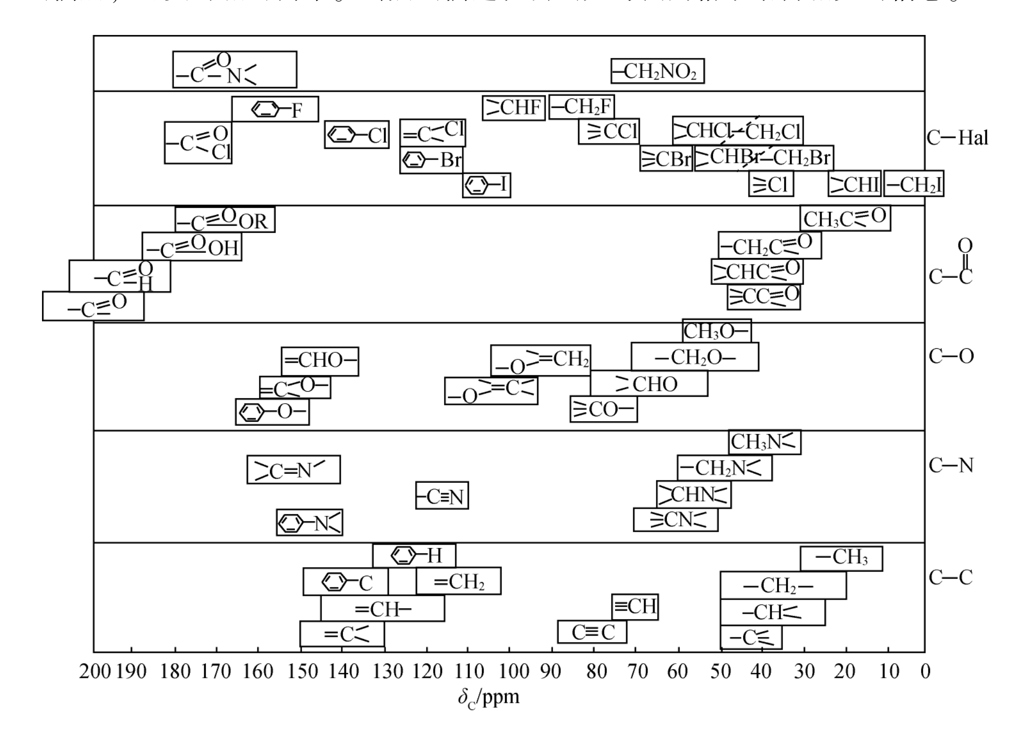


图 6.11　2，3，5，6-四氟苯酚的^{13}C NMR 谱

5. ^{13}C 的弛豫时间和分子结构

关于磁核激发后的弛豫过程，在 6.1.1 节中已作了初步介绍。一般说来，^{1}H 的弛豫时间较短（约 1s 左右)，而且彼此间的差别很小，所以很少讨论质子弛豫时间问题。但^{13}C 不同，在各种结构中，它们的弛豫时间差别很大，短的只有几毫秒，长的可以达到几百秒。用 FT 技术测定碳谱时，^{13}C 弛豫时间的长短，影响到信号的强弱。^{13}C 弛豫时间同化学位移、偶合常数一样，与它所在的结构环境有关，是一种可利用的参数。例如，NMR 的各种弛豫参数可用来鉴别多相体系的结构。在半结晶态聚乙烯相组分的研究中，发现无定形区域 T_1 仅为 0.17s；而结

晶区 T_1 可达 995s；介于结晶区与无定形区的过渡相，T_1 为 25s。高分子相结构研究中常用的弛豫参数有自旋－晶格弛豫（T_1）、自旋－自旋弛豫（T_2）及旋转坐标中的自旋－晶格弛豫（$T_{1\rho}$）。

自旋－晶格弛豫也称纵向弛豫。它有几种机制：偶极－偶极弛豫及自旋－旋转弛豫等。作用较大的是偶极－偶极弛豫。在纵向弛豫中，通过核磁矩间的相互作用而引起的弛豫，称为偶极－偶极弛豫（dipole-dipole relaxation，D-D 弛豫）。在有机及高分子中，大多数 ^{13}C 核主要是通过偶极－偶极作用发生弛豫的。

磁核与磁核直接连接时，由于核间距小，彼此可通过核磁矩相互发生作用。在外磁场 H_0 中，这种作用的大小因化学键与外磁场磁力线交角的不同而不同。^{13}C与 ^1H 的边线与 H_0 的交角不断改变，因而 ^{13}C 受到 ^1H 的作用是一个取决于无规则热运动的波动场。在这种波动场中，必定存在一种谐波组分，它的频率接近 ^{13}C核的拉莫尔频率，从而构成了磁核与波动场之间共振响应的条件，使激发磁核可以通过波动场把能量传递给环境，转变成分子的热运动。

偶极－偶极弛豫的效率可用弛豫时间（T_1^{DD}）的倒数表示，即

$$\frac{1}{T_1^{DD}} = N_H \gamma_C^2 \gamma_H^2 \hbar r_{CH}^{-6} \tau_c \tag{6.7}$$

式中：N_H 为 ^{13}C 核连接的氢原子数目；γ_C 为 ^{13}C 的磁旋比；γ_H 为 ^1H 的磁旋比；$\hbar$ 为普朗克常量除以 2π；r_{CH} 为 C—H 键的键长；τ_c 为与分子运动速度有关的相关时间。

由于 ^{13}C 和 ^1H 的偶极－偶极弛豫，使得在质子噪声去偶碳谱中普遍出现 NOE（见 6.1.2 节）。在 ^{13}C 和 ^1H 这样一对具有偶极弛豫的磁核中，如果进行双照射去偶实验，^1H 受共振照射所扰动，会破坏 ^{13}C 玻尔兹曼分布，使低能态粒子数增加，高能态粒子数减少，结果就使 ^{13}C 信号显著增强。在碳谱中，这种增强值可达原来信号的 3 倍。因此在质子噪声去偶碳谱中，NOE 可用来推断有机分子中碳的类型。例如，在 1，2，4-三氯苯的质子噪声去偶碳谱中，C1，C2，C4 的信号特别弱，C3，C5，C6 的信号特别强，这是因为 C1，C2，C4 上的氢被氯原子取代，偶极弛豫小，NOE 弱，而 C3，C5，C6 直接与氢相连，在质子噪声去偶照射中，NOE 特别强的缘故。其谱图如图 6.12 所示。

在有机及高分子化合物中，各种不与氢相接的碳，如 >C=O，由于没有偶极弛豫，不出现 NOE，弛豫时间较长，因而在 ^{13}C NMR 谱上信号很弱。

横向弛豫在碳谱中的重要性，比纵向弛豫差。在高分子样品中横向弛豫效率特别高，使 ^{13}C 核磁共振波谱峰谱带严重变宽，造成测定的难度加大，所以它仍是 ^{13}C NMR谱测定中一项不可忽视的因素。

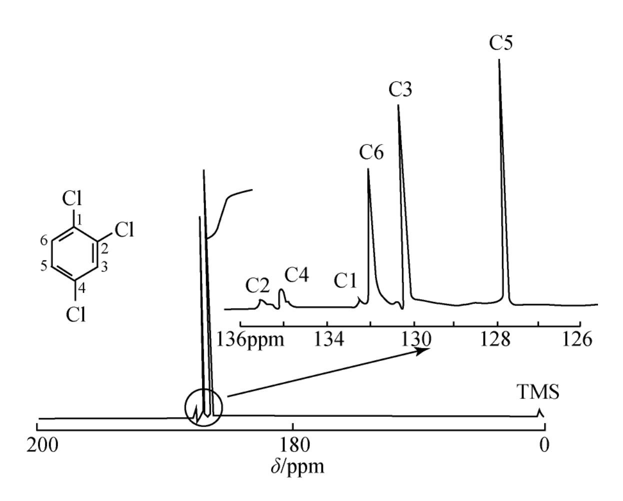


图 6.12 1，2，4-三氯苯的质子噪声去偶谱（25MHz）

6. 分子运动和弛豫时间

分子运动过程中，核之间的相对位置及取向发生改变，从而使磁场的相互作用发生改变，并且形成弛豫[1]。

大多数溶液^{13}C NMR 谱的测量是借助于质子去偶来完成的。在此条件下，^{13}C自旋－晶格弛豫时间 T_1 主要取决于相对^{13}C拉莫尔进动的分子运动速度。液体中的分子综合运动不可能简单地分解为转动、振动和平动等分量形式。为了推导一个与自旋－晶格弛豫有关的实用关系式，把分子两种重新取向之间所需要的平均时间作为分子运动的度量。这个时间指单元周期，该时间除以 2π 被称为相关时间 τ_c（correlation time）。若分子在旋转或振动，那么每秒钟转动或振动一次（1Hz）就等于 2π（$rad \cdot s^{-1}$）。τ_c 相当于分子旋转经过 1 弧度所需要的平均时间。

只有“频率”位于^{13}C拉莫尔进动范围内的那些分子运动才能引起快速的^{13}C偶极弛豫。已知在 $H_0 \approx 2.1T$ 的磁场强度下，^{13}C 以 $\nu_0 \approx 2.26 \times 10^7$ Hz 或 $\omega_0 = 2\pi\nu_0 \approx 1.42 \times 10^8 rad \cdot s^{-1}$的频率进动。由于分子运动有如下式的相关时间：

$$\tau_c = 1/(1.42 \times 10^8) \approx 7 \times 10^{-9}(s \cdot rad^{-1})$$

所以只有上述相关时间的分子运动，才能引起有效的偶极弛豫，弛豫时间 T_1 及 T_2 与相关时间的关系可用图 6.13 加以描述。

图 6.13 反映的规律如下：

(1) ^{13}C 在不同的磁场强度中有不同的 T_1 曲线。

(2) 每根 T_1 曲线有极小值。它相当于分子的平均振动或转动频率与拉莫尔频率相等时，弛豫效率最高的情况。T_1 极小值所对应的 τ_c 值，随磁场强度的变

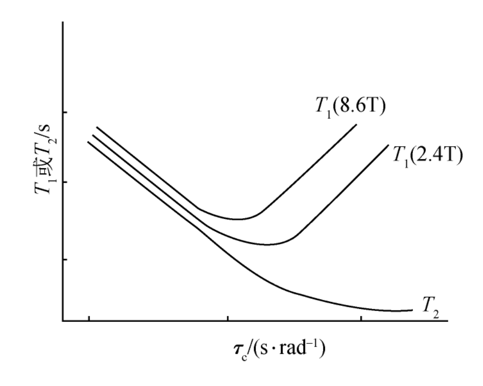


图6.13　弛豫时间 T_1 及 T_2 与相关时间 τ_c 的关系

化而不同。磁场强度越大，T_1 极小值对应的 τ_c 值越小。因为这时磁核的拉莫尔频率提高了。

（3）无规则运动的平均振动或转动频率大于拉莫尔频率的各种分子，如相对分子质量不大、热运动速度比较快的有机分子，都符合极小值左边那段曲线的变化规律。也就是说，随着相对分子质量的增加（热运动的平均速度减小）或分子内基团运动速度的降低（τ_c 值增加），T_1 和 T_2 值一起减小，并接近相等，此时 ^{13}C 核的偶极－偶极弛豫时间 T_1^{DD} 与连接的质子数（N）和相关时间 τ_c 成反比。这些是讨论分子结构和弛豫时间相互关系中的重要依据。

（4）无规则运动的平均转动频率小于拉莫尔频率的分子，如高聚物和生物大分子或黏滞样品中的有机分子，应符合极小值右边曲线的变化规律。T_1 将随分子运动速度的降低（τ_c 值增加）而增加，T_2 则随 τ_c 值的增加而继续减小。T_2 的减小造成信号峰的严重加宽。

6.1.4　溶液 NMR 谱在高分子结构研究中的应用

溶液 NMR 谱用于研究高分子结构已有较长的历史，也积累了相当丰富的经验与知识。将高分子样品溶解在合适的溶剂中，测定其 NMR 谱，可以得到样品的化学位移，共振峰的积分强度，偶合现象和偶合常数，弛豫时间 T_1 及 T_2，以及旋转坐标系中的弛豫时间 $T_{1\rho}$ 等重要信息。分析这些波谱信息，便可推断出有关的化学组分、相对分子质量、支化度、几何异构体和分子链序列结构等知识。溶液 NMR 谱在高分子结构研究中发挥了重要作用。

高分子样品的 ^{13}C NMR 谱通常在专用 NMR 样品管中测定。溶液的浓度一般配成10%～20%。在测试过程中可以对试管适当地加热。溶剂通常用氘代有机化合物，也可以用混合溶剂。例如在测试聚乙烯的 NMR 谱时，采用了1，2，4-三氯苯及氘代二噁烷的混合溶剂，测试时将样品管升温至110℃。

如前所述，在配制样品时溶剂的选择很重要。一般要求采用不产生干扰信号、溶解性能好、稳定的氘代溶剂。常用的研究高分子结构的 NMR 溶剂如表 6.4 所示。

表 6.4 常用的用于高分子结构研究的 NMR 溶剂

溶剂中、英文名称	分子式	δ_H * /ppm	δ_C/ppm
四氯化碳（carbon tetrachloride）	CCl_4	—	96.0
二硫化碳（carbon disulphide）	CS_2	—	192.8
氘代氯仿（chloroform-d_1）	$CDCl_3$	7.28	77
氘代丙酮（acetone-d_6）	CD_3OCD_3	2.07	29.8
氘代二甲基硫氧化物（dimethyl sulphoxide-d_6）	CD_3SOCD_3	2.50	39.5
氘代甲醇（methanol-d_4）	CD_3OD	3.34（4.11）	49.0
氘代吡啶（pyridine-d_5）	C_5D_5N	7.2～8.6	123.5
氘代苯（benzene-d_6）	C_6D_6	7.24	128.0
氘代甲苯（toluene-d_8）	$C_6D_5CD_3$	2.3；7.1	21.3；125～137
氘代乙酸（acetic acid-d_4）	CD_3CO_2D	2.06（12）	20.0；178.41
氘代三氟乙酸（trifluoroacetic acid）	CF_3CO_2H	（12）	115.0；163.0
氘代水（deuterium oxide）	D_2O	（4.61）	—

* 表示残留质子的化学位移。括号中数值表示与浓度及氢键有重要关系。

溶液法测定 NMR 谱的浓度，溶液浓度通常为 10%～20%。近年来发现，高分子浓溶液的 NMR 谱可以提供分子间或链段间相互作用的信息。这里所谓“浓溶液”是指浓度为 30% 以上的高分子溶液。

Bovey 等利用二维 NOE 谱讨论了聚苯乙烯－聚乙烯甲基醚在氘代甲苯浓溶液中的相互作用[9]，发现聚苯乙烯中苯环质子与聚乙烯基甲氧基中的甲氧基之间有磁化矢量的交换，该结果与固体 NMR 的信息是一致的，在固体 2D NOE 谱中，用甲苯作溶剂进行均相成膜，甲氧基与苯环质子也有磁化矢量的交换[10]。于是 Bovey 得出如下结论：可用二维 NMR 来研究高分子在浓溶液中的相互作用，而且其分辨率要比固体 NMR 高得多，从而可以准确地研究高分子中的相互作用。

溶液 NMR 谱可以提供丰富的关于高聚物的结构与组分的信息，举例如下。

1. 高聚物相对分子质量的测定

比较高聚物 NMR 谱中主链与端基^{1}H 的共振峰强度，便可算出高聚物的平均相对分子质量，如图 6. 14 所示。

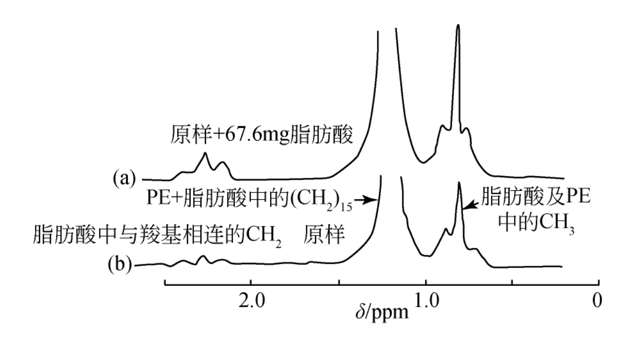


图 6. 14　聚乙烯/硬脂酸混合物的^{1}H NMR 谱

2. 共聚物端基分布的测定

氧化乙烯与氧化丙烯可以分别聚合成聚氧化乙烯（PEG）及聚氧化丙烯（PPG）。其端基可能是伯醇，也可能是仲醇。

在共聚物 NMR 谱中端基共振峰与主链共振峰叠合在一起，无法通过积分强度来计算端基的分布。所以，^{1}H NMR 谱无法用来分析端基的浓度。伯醇与仲醇很容易与三氟乙酐反应，生成三氟乙酸酯。

聚醚聚醇的两种三氟乙酸酯（伯醇及仲醇所形成的酯）可以用^{19}F NMR 谱加以区别，如图 6. 15 所示。由图中可知，与伯醇及仲醇反应后的三氟甲基的^{19}F 共振峰被分裂成间隔为 0. 5ppm 的两部分。根据它们的积分强度比，可以算出原来共聚物中伯醇端基占整个端基的比例，即

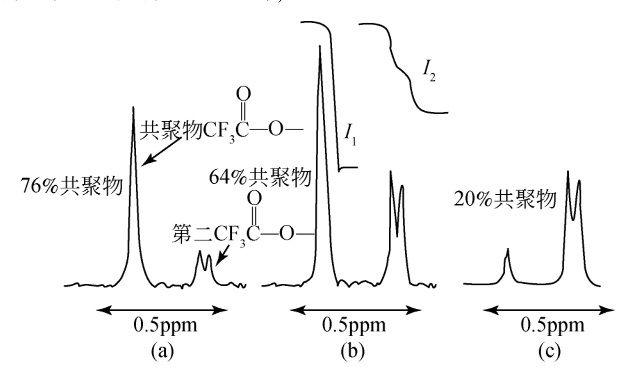


图 6. 15　^{19}F NMR 谱研究共聚物端基含量

$$伯醇\% = \frac{[I_1]}{[I_1]+[I_2]} \times 100\% \tag{6.8}$$

式中：$[I_1]$ 及 $[I_2]$ 分别为与伯醇及仲醇反应生成的三氟乙酸酯中^{19}F 的积分强度。图 6.15 中（a），（b）和（c）三种不同的共聚样品的伯醇端基含量分别为 76%、64% 和 20%。在上述样品测试中发现，通过该方法可以在很宽的范围内得到准确的端基分布计算值。

仔细观察图 6.15 可以看出，与伯醇反应生成的酯中三氟甲基的^{19}F 为单峰，而与仲醇反应者三氟甲基的^{19}F 共振峰分裂成两个小峰，这是因为与仲醇反应后的三氟乙酸酯有如下空间异构现象：

空间异构引起的^{19}F 原子核的屏蔽效应，使其共振峰分裂成两个小峰。而此空间异构的位置离^{19}F 原子相隔 8 个键之远，由此可见^{19}F NMR 谱对区域环境是非常敏感的。

3. 乙烯基聚合物支化度分析

不管出现长链支化或短链支化，都会引起聚合物形态及性质的变化。例如聚乙烯高分子链上存在的短链支化明显地降低了熔点和结晶度。用红外光谱法可以测得高压聚乙烯中存在许多短的支化链。通过 NMR 分析，则可进一步得出支链的类型及出现的次数，如图 6.16 所示。图中 $\delta=30$ppm 的主峰对应于聚乙烯分子中的亚甲基。支链上受屏蔽效应较大的是 C1 及 C2，而其余的支链^{13}C 屏蔽效应不明显。α 碳比 β 碳受屏蔽的影响要大些。分析有关峰的相对强度，便可得出各种支链的分布，如表 6.5 所示。图中没有发现甲基或丙基支链，从而推出短支链是聚合过程中的“回咬”现象引起的，而长支链则是由于分子内链转移引起的[11]。

表 6.5　低密度聚乙烯支链分布

支链类型	每 1000 个主链碳中的支链数
—CH_3（Me）	0.0
—CH_2CH_3（Et）	1.0

续表

支链类型	每 1000 个主链碳中的支链数
$—CH_2CH_2CH_3$（Pr）	0.0
$—CH_2CH_2CH_2CH_3$（Bu）	9.6
$—CH_2—CH_2CH_2CH_2CH_3$（Am）	3.6
—hexyl 及长支链（L）	5.6
总数	18.8

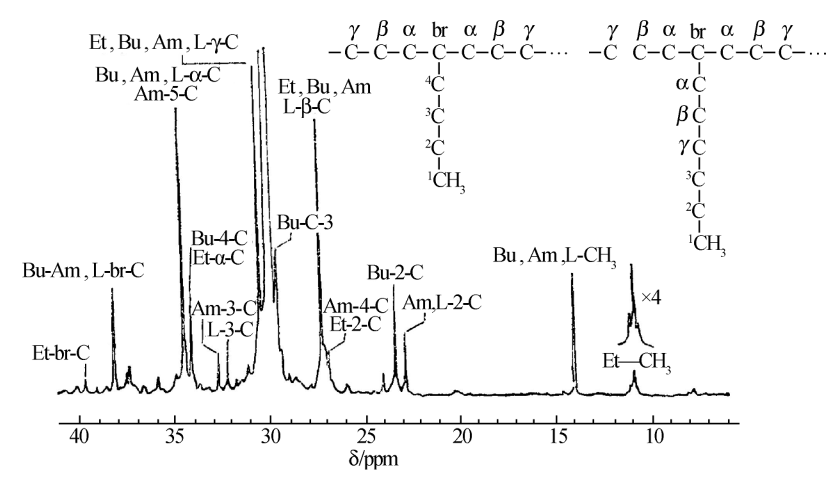


图 6.16　^{13}C NMR 谱研究高压聚乙烯的支链结构

测试浓度为 5%，在 1，2，4-三氯苯溶液中，测试温度为 110℃

4. 二烯烃聚合物的几何异构体

图 6.17 为聚异戊二烯（天然橡胶）的两种几何异构体的^{13}C NMR 谱。由图可见，甲基碳及亚甲基 C1（$—CH_2—$）的共振峰对几何异构是非常敏感的，而 C4（$—CH_2—$）对双键取代基的异构体很不敏感。

5. 聚烯烃立构规整度及序列结构的研究

取代烯烃在聚合时，由于所用引发剂类型及其他条件的不同，可以生成不同的立构规整度。图 6.18 给出聚甲基丙烯酸甲酯的^{1}H NMR 谱。

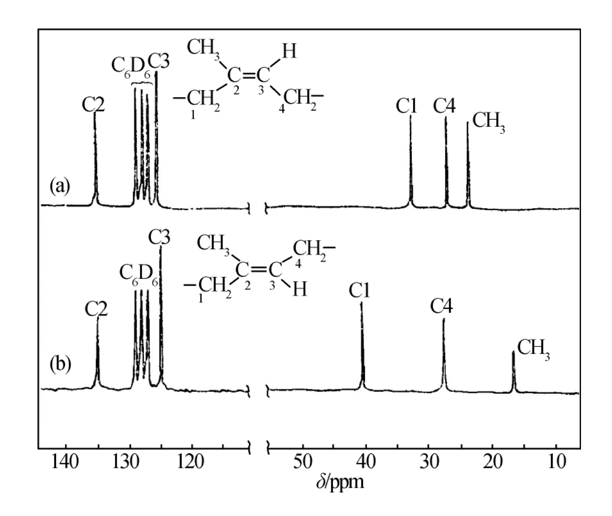


图6.17　（a）顺式及（b）反式聚异戊二烯的^{13}C NMR谱

测试条件：H_0 = 50.3MHz，溶剂为 C_6D_6，浓度为10%，温度为60℃

等规立构的排列以 *m*（*meso*）表示，其相邻的两个链节排列次序如下：

R　H_A　R

H_B

meso(*m*)

间规立构的排列以 *r*（*racemic*）表示，其相邻两个链节的排列序列如下：

H_A　R

R　H_B

racemic(*r*)

在间规立构体中，亚甲基上的质子 H_A 与 H_B 所处化学环境完全一样，在^{1}H NMR谱中呈现为单一的共振峰。在等规立构体中，H_A 与 H_B 所处的环境不一样，在^{1}H NMR 谱中呈现为分裂的峰。

图6.18 左图的分子式表示在三元序列中的不同的排列方式，右图的^{1}H NMR谱中表示了各种序列结构^{1}H 的化学位移[12, 13]。化学位移在1.1～1.4ppm 之间的峰对应于 α 甲基。间规立构的三元序列的亚甲基为一个位于约2ppm 的单峰［图6.18（a）］，而等规立构体的亚甲基分裂成位于1.6ppm 附近及位于2.3ppm 附近的多重峰［图6.18（b）］[13]。

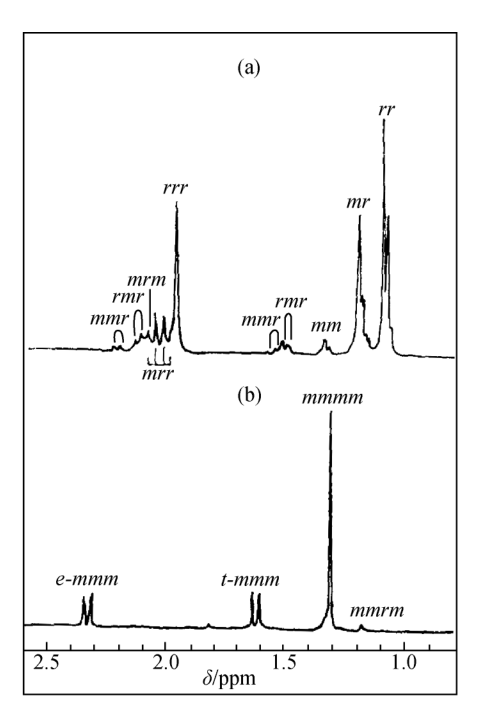


图 6.18　左图：三种立构异构体的排列方式；右图：聚甲基丙烯酸甲酯的 ^{1}H NMR 谱

（a）间规立构；（b）等规立构

6.2　核磁共振的脉冲序列设计

由于高分子的组分和结构比较复杂，它们相应的共振现象相当繁多，因此高分子的 NMR 谱往往呈现为信号微弱、峰形很宽，而且常常互相交叠的谱带，一般难以识别。用 NMR 研究高分子的结构需要解决两个主要问题。第一个问题是提高分辨率，使重叠的峰游离出来。这一问题可通过提高磁场强度来解决，但不是所有的情况下都是成功的，本节所讨论的多重脉冲操作可以有效地提高分辨率。第二个问题是高分子样品的 NMR 谱中出现的大量共振信号的识别。一般情况下谱图的识别技术包括：化学位移的观察值与计算值的比较，实验谱图和模型化合物谱图的比较，积分强度的计算，以及同位素置换化学标识等。“光谱编辑”是指设计脉冲操作序列，改变测试条件，从而得到不同的共振响应，在此基础上可以识别复杂分子中处于各种不同结构环境下的磁核。光谱编辑是研究高分子化合物 NMR 谱的重要手段。

6.2.1 脉冲序列的设计原理

所谓“脉冲序列”（pulse sequence）就是指在采集自由核感应衰减信号（FID）之前，磁核经受的不同的射频脉冲延迟时间的组合。它是为了达到某种特殊的目标，例如提高分辨率或提高灵敏度等，由操作人员设计的特定的操作序列，以控制核的自旋，给出所需要的信号。本节先讨论有关脉冲序列的基本概念，包括脉冲角、旋转坐标系等。然后介绍测量高分子 NMR 谱中常用的脉冲序列，如弛豫时间的测定、双照射去偶技术、自旋-回旋波技术等。

为了简便地描述 FT-NMR 技术中多种形式的脉冲操作，通常都采用从旋转直角中引出的脉冲角（pulse angle）概念。这里所谓的旋转直角坐标系（rotating frame）指的是这样一种参考体系：它的一根坐标与外磁场 H_0 的方向一致，相当于上述静止直角坐标系中的 z 轴，现称为 z'轴；它的另外两根坐标轴则以被测磁核的拉莫尔角频率绕 z'轴旋转，分别称为 x'轴和 y'轴。该体系不受干扰时，绕外磁场 H_0 进动的磁核磁矩在 $x'y'z'$ 坐标系中是相对静止的。它们的磁矩合矢量 μ_0 与 z'轴重合，在 x'-y' 平面上没有分量，如图 6.19 所示。

测量时，设在与外磁场垂直方向上的共振照射交变磁场 H_x（$H_x = 2H_1\cos\omega t$）可分解成两个旋转磁场。它们的场强和角速度都相等，但旋转方向相反。其中，与磁核进动方向一致并同步的，是共振的有效组分；与磁核进动方向相反的，是无效组分，因为它的角频率是拉莫尔角频率的两倍，不能引起共振。假设其中的有效旋转磁场 H_1 落在同步旋转坐标系 $x'y'z'$ 中的 x' 轴上，则 H_1 在坐标系中就是一个与 x' 轴重合的静止磁场，如图 6.20 所示。

这样处理的结果，就可以使测量中照射场与磁核间复杂的 NMR 过程简化为 $x'y'z'$ 坐标系中一个静止磁场 H_1 对一个磁矩 μ_0 的相互作用。在 H_1 的作用下，μ_0 从最初与 z'轴重合的位置向 y' 轴倾倒，这倾倒的角速度 ω' 为

$$\omega' = \gamma \cdot H_1 \tag{6.9}$$

在脉冲 FT-NMR 中，如果脉冲作用的时间为 t_p，则在脉冲停止的瞬间，μ_0 的角位移

$$\theta = \omega' \cdot t_p = \gamma \cdot H_1 \cdot t_p \tag{6.10}$$

在一定脉冲照射下获得的倾角 θ，即“脉冲角”，完成 90°倾倒时，称 90°脉冲；完成 180°倾倒时称为 180°脉冲，依此类推。由于一般仪器只能取得 μ_0 在 y' 轴上的分量的信号，所以操作中常采用 90°脉冲，以获得最大的 NMR 信号。特殊情况下采用 180°脉冲的组合序列。180°脉冲也称为反转脉冲。

照射交变场振幅 H_0 越大，脉冲把磁化矢量扭转某一角度所需要的时间就越短。一个高功率的短脉冲可以同时影响样品中所有的磁核，这种脉冲叫做“硬脉

冲”或“非选择脉冲”。如果只希望样品对应于某一共振的磁核被激发，那就采用弱而长的脉冲。这种脉冲叫做“软脉冲”或“选择脉冲”。

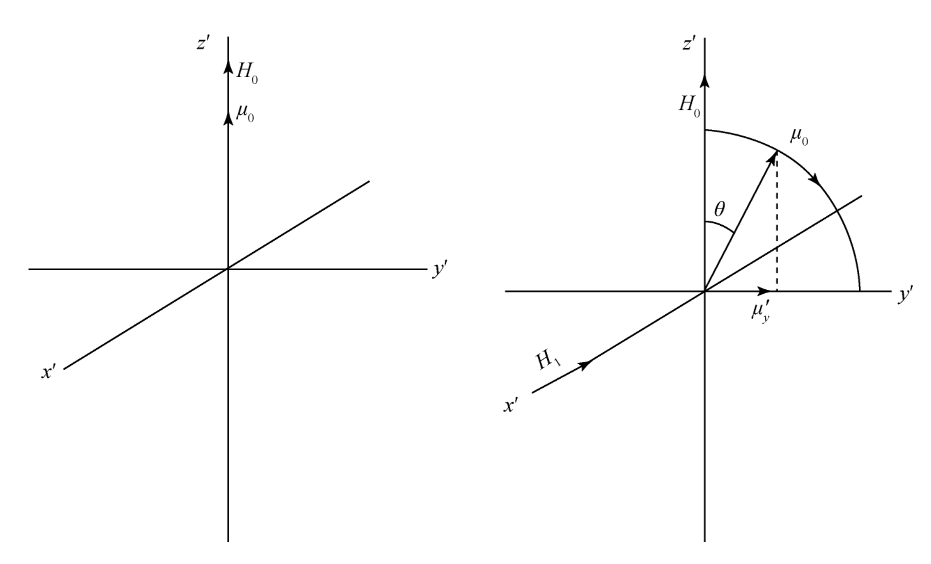


图 6.19　用旋转直角坐标 $x'y'z'$ 表示热平衡条件下 μ_0 所处的状态

图 6.20　用旋转直角坐标系 $x'y'z'$ 简化 NMR 作用的进程为照射交变场振幅 H_1 迫使 μ_0 向 y' 轴倾倒的过程（θ 角的变化）

磁化矢量的每一组分包含了拉莫尔角频率、在旋转磁场中的取向及该组分的寿命三个特征。拉莫尔频率决定了化学位移及信号在谱图中的位置；取向决定了相位；组分的寿命决定了有效横向弛豫时间 T_2^*。NMR 信号峰的半高宽度 $\omega_{1/2}$ 如下：

$$\omega_{1/2} = 1/\pi T_2^* \tag{6.11}$$

所谓自旋操作就是设计一特定的脉冲序列，以达到增强某一相互作用或消除某一作用的目的。这些特殊的序列设计有一共同特点，就是在脉冲之间加入演化时间 τ_s（evolution time），在这一时间间隔内自旋体系可进行有选择的相互作用，包括 J 偶合等。演化时间选择为 $\tau_s = 1/J$ 时，可加强这些作用，从而优化谱图中的信息含量。

6.2.2　测量弛豫时间的脉冲序列——反转恢复法

反转恢复（inversion recovery）法可用来测定 ^{13}C 纵向弛豫时间 T_1，图 6.21 为测定方法的示意图。

a 是样品某一种磁核在热平衡条件下的磁化强度矢量，其 μ_0 与 x' 轴重合。当样品经受 180°脉冲照射后，体系的状态由 a 变成 b，μ_0 反转成 $-\mu_0$。脉冲停止

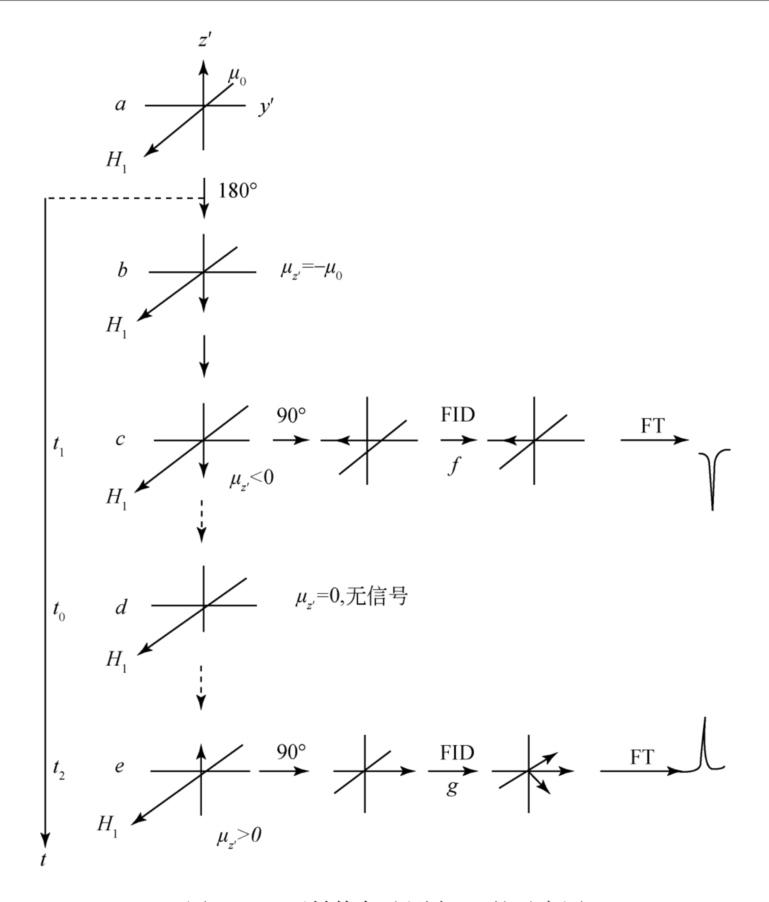


图 6.21　反转恢复法测定 T_1 的示意图

后，体系进入弛豫过程，随着时间的推移（$t_1 \rightarrow t_0 \rightarrow t_2$），磁化矢量的纵向分量 $\mu_{z'}$ 沿 b，c，d，e，…过程连续地向初始的热平衡状态恢复。这一恢复过程的数学表达式为

$$\mu_{z'} = \mu_0[1 - 2\exp(-t/T_1)] \tag{6.12}$$

式中：t 为脉冲停止后经历的时间；$\mu_{z'}$ 为弛豫 t_s 后，磁化强度矢量纵向分量的瞬间值；μ_0 为平衡状态的磁矩合矢量；T_1 为磁核的纵向弛豫时间。

由于合矢量从 $-\mu_0$ 开始向 $+\mu_0$ 恢复，所以其中必存在 $u_{z'}=0$ 的状态：

$$\mu_{z'} = 0 = \mu_0[1 - 2\exp(-t_0/T_1)] \tag{6.13}$$

或

$$T_1 = t_0/2.303\lg2 = t_0/0.693 \tag{6.14}$$

式中：t_0 为脉冲停止后到 $\mu_{z'}=0$ 时，这段过程所经历的时间。只需获得 t_0，便可求出 T_1。

但是在 NMR 实验中，设在与 H_0 垂直方向上的接收线圈，无法测得 $\mu_{z'}$ 的数值，需要 180°脉冲之后，适时地给一个 90°脉冲，使此时的 $\mu_{z'}$ 大小不变地倒向 y' 轴，从而使仪器取得 $\mu_{z'}$ 的信号。

反转恢复法测定 T_1 实验的脉冲序列为

$$180°\text{脉冲—间隙时间}\ (t)\text{—}90°\text{脉冲—接收信号}$$

从图 6.21 可以看到，当 $t < t_0$ 时，$\mu_{z'} = 0$，经 90°脉冲作用后，观察 FID 信号，经傅里叶变换后获得正的 NMR 信号。当 $t = t_0$ 时，$\mu_{z'} = 0$，经 90°脉冲后，观察不到信号。因此，只要适当地选择一系列从小到大的间隙时间 t，就可以找到 $\mu_{z'} = 0$ 的时间 t_0，然后用式（6.14）计算出 T_1。

图 6.22 是二苯醚的 T_1 系列图。图中依次排列出不同的间隙时间 t 测得的谱图。当 t 的值很小时，所有的信号都是倒峰。由于分子中各个 ^{13}C 磁核的 T_1 值不相同，随着 t 值的增大，各信号峰由负变零，再由零返正的进程也不同。从 T_1 的系列图中，可以获得 ^{13}C 的 t_0，从而计算出 T_1 的值。如 C2 和 C6 的 t_0 为 3.2s，它们的 $T_1 = 3.2/0.693 = 4.6s$。同样，测得 C3，C5 的 T_1 值也为 4.6s；C1 和 C4 的 T_1 值分别为 4.05s 和 2.9s。

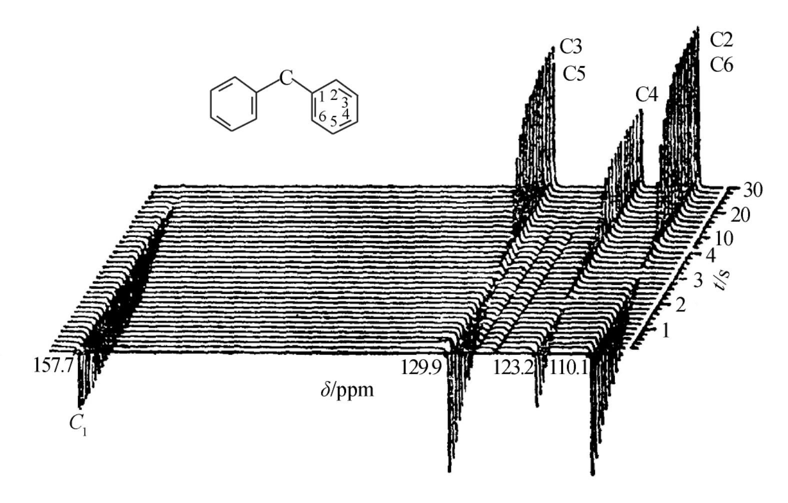


图 6.22　二苯醚的 T_1 系列图

6.2.3　自旋－回波脉冲

多重脉冲引起的回波效应，是 Hahn 首先发现的。脉冲序列为

$$(90°_x—\tau_e—90°_x—2\tau_e—Acq)$$

式中：Acq 意思是采样（acquisition），即收集信号。在第一个 π/2 脉冲结束后，

隔 τ_e 时间再给一个 $\pi/2$ 脉冲，$2\tau_e$ 时间后会再出现一个 FID 信号，这一 FID 信号被称为自旋 - 回波（spin echo）[14]。自旋 - 回波序列在 NMR 研究中的贡献在于它可以消除由于拉莫尔频率的不同引起的照射在样品上的磁场的不均匀性，使分散开的磁化矢量和化学位移重新聚焦。

Carr-Purcell 设计的脉冲序列比 Hahn 的序列更直观一些，如下所示：

$$(90^\circ_x—\tau_e—180^\circ_x—2\tau_e—\text{Acq})$$

可以用矢量图来更直观地表达这一序列的效果，如图 6.23 所示。

该序列同样可以产生回波。第一个 90°脉冲，引起磁化矢量的相干，纵向或 z 磁化矢量转变为横向矢量。脉冲关闭后，不同拉莫尔频率的矢量出现相分散（dephasing），τ_e 时间后矢量图如图 6.23（a）所示。此时再给一个 180°脉冲，矢量的方向完全反转，如图 6.23（b）所示。磁化矢量的旋转运动反向进行，重新产生相干涉，在 $2\tau_e$ 后产生回波，此时所有的磁化矢量回到同一相位，如图 6.23（c）所示。这一自旋 - 回波产生了两个 FID。采用 180°脉冲之后，自旋 - 回波的振幅与磁场的非均匀性及化学位移没有关系，回波呈现指数衰减，这是由于自旋 - 自旋弛豫过程引起的。

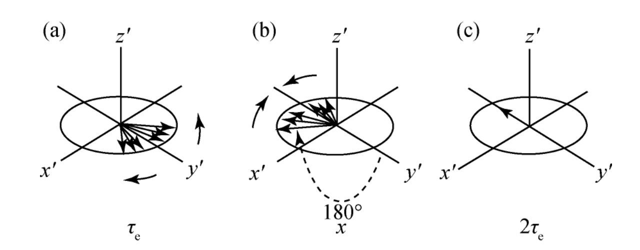


图 6.23　Carr-Purcell 脉冲序列的矢量图

自旋 - 回波最重要的特征之一是使同核偶合效果与化学位移分离，这一现象是某些一维编辑脉冲程序及某些二维实验的基础。

通过对 ^{1}H-^{13}C 异核偶合进行回波调制，可以研究并表达碳原子上连接的质子的多重性（即区分甲基碳、亚甲基碳、次甲基碳及第 4 碳）。即在对 ^{13}C 进行 180°脉冲照射后，对质子进行去偶照射：

^{13}C：90°_x | $1/J$ | 180°_x | $1/J$ | FID

^{1}H：无去偶照射 | 去偶照射

6.2.4　双照射去偶脉冲序列

^{13}C 与 ^{1}H 的主要偶合作用是 $^{1}J_{CH}$。决定 $^{1}J_{CH}$ 的最重要因素是 C—H 键的 s 电子成分。由于 $^{1}J_{CH}$ 很大，造成 ^{13}C 谱线相互重叠，因此记录碳谱时必须对 ^{1}H 去偶。

除了 s 电子成分以外，取代基的电负性对 $^{1}J_{CH}$ 也有影响。随取代基电负性的增加，$^{1}J_{CH}$ 相应也增加。以甲烷为例，CH_4 的 $^{1}J_{CH}$ 为 125Hz，取代甲烷可增大 41 Hz。

一般来说，$^{2}J_{CH}$ 的变化范围为 $-5 \sim 60$Hz，$^{3}J_{CH}$ 在十几 Hz 之内，有趣的是，在芳香环中，$|^{3}J| > |^{2}J|$。

在 NMR 谱中，碳谱与氢谱的重要差别是前者普遍采用双照射技术，常规碳谱就是质子噪声去偶的碳谱。此外，在碳谱测定中还有其他一些有实用价值的双照射技术，可用来满足结构测定中的各种特殊需要，下面针对几种重要的双照射去偶技术作扼要的介绍。

1. 质子噪声去偶

质子噪声去偶（proton noise decoupling）也称宽带去偶（broadband decoupling），它是在测定 ^{13}C 信号的同时，再对样品加一照射射频，该射频的中心频率在样品质子共振区的中心，并用噪声加以调制，使之成为频率宽度为 1000Hz 的宽带射频。在它的照射下，质子迅速跃迁并达到饱和，不再与 ^{13}C 偶合。NMR 谱图中每个信号峰代表一种化学环境不同的碳。用这种方法得到的碳谱，容易取得各个碳的化学位移值。当它与偶合谱或偏共振去偶谱对照时，可确定信号碳的类型。

2. 偏共振去偶

质子噪声去偶技术可以得到充分简化的碳谱，但同时也把所有与偶合有关的结构信息全都消除了，在有些实验中并不希望如此。为了避免在不去偶碳谱中出现过分复杂的信号，可采用偏共振去偶（off-resonance decoupling）技术。

偏共振去偶与质子噪声去偶的方法相似，也是在样品测定的同时，另加一照射射频。不过这个照射射频的中心频率在比 TMS 质子共振频率高 500 ~ 1000Hz 的位置上，并不在样品质子共振区的中心。在这种条件下测得的图谱，只留下偶合最强烈的信息，裂距也被削减到 30 ~ 50Hz。所以在这种谱上，伯、仲、叔、季碳分别呈四重峰、三重峰、二重峰和单峰。若同时与该化合物的质子噪声去偶碳谱对照，就容易鉴别样品中各信号碳的类型，如图 6.24 所示。

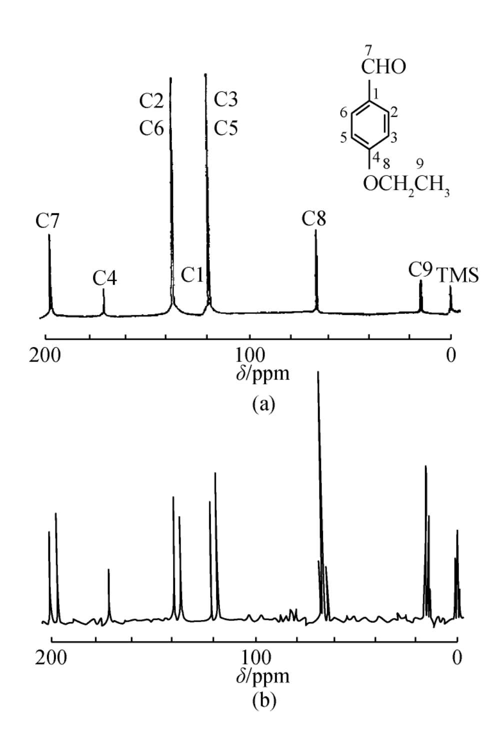


图6.24　对乙氧基苯甲醛的质子噪声去偶谱（a）和偏共振去偶谱（b）（25.2MHz）

3. 选择标量－自旋去偶

双照射质子去偶技术及选择标量－自旋去偶（selective scalar spin decoupling）技术用于表征丁基橡胶的结构，分别得到^{1}H NMR及^{13}C NMR谱。丁基橡胶是异丁烯与异戊二烯的共聚物，可以生成包括多种化学结构的异构体及几何异构体。将丁基橡胶溶解在$CDCl_3$溶液中，分别测定氢谱（250Hz）和碳谱（62.8Hz）。NMR谱的研究表明，在丁基橡胶中，反式构型占90%，顺式构型占10%。

4. 门控去偶和反门控去偶

在碳谱测定中，选择适当的脉冲操作程序，就可以获得门控去偶（gated decoupling）碳谱及反门控去偶（inverse gated decoupling）碳谱。

门控去偶的操作序列如图6.25所示。

图中横坐标为时间坐标，在这里质子噪声去偶照射不再是连续的，而是像碳信号的测定那样受开关控制。这两种控制在时间上有固定的对应关系。“t_a”为去偶照射进行的时间。它的范围应保证^{13}C建立起最大NOE所需的粒子数平衡。

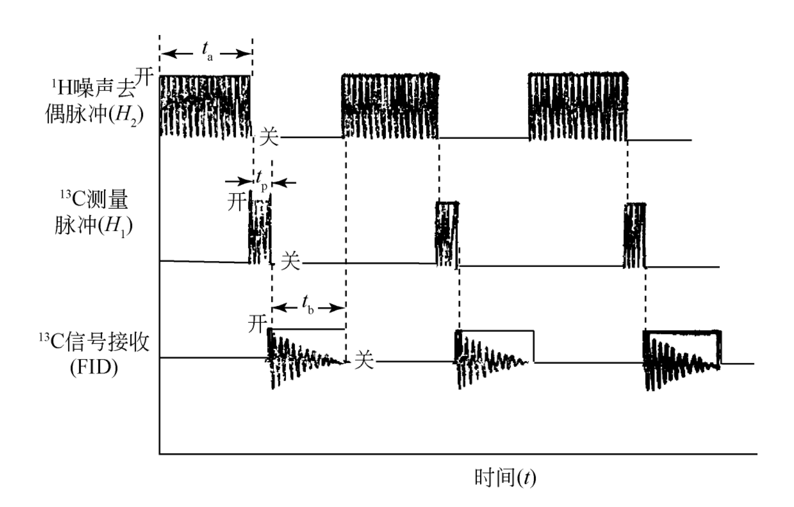


图 6. 25　门控去偶操作序列

与“t_a”衔接的是测定脉冲“t_p”，它的长度取决于激发^{13}C 所需要的倾角 θ，见式（6. 10）。与“t_p”相衔接的是信号接收时间“t_b”。“t_a”，“t_p”和“t_b”为一次测定周期。去偶照射在“t_p”和“t_b”中是停止的，所以接收的信号是不去偶的。但因为“t_p”和“t_b”两过程的时间不太长，“t_a”过程在^{13}C 核中所建立的 NOE 粒子数的新平衡关系，在“t_p”和“t_b”中仍能维持。所以在“t_a”过程接收的是没有去偶却保留质子偶合又保留 NOE 的碳谱。与一般的偶合谱相比较，由这种方法测定的 NMR 谱的灵敏度要高得多。此外，还有一种既消除偶合又没有 NOE 的碳谱脉冲序列：反门控去偶碳谱。这种碳谱可用于定量测定。反门控去偶的操作序列如图 6. 26 所示。这套操作序列与门控去偶的不同之处在于，该方法在观测 FID 信号的同时，加上去偶脉冲。在整个^{13}C 信号接收时间“t_b”内，样品始终受到质子噪声去偶照射，所以输出的信号是完全去偶的。但因为去偶脉冲前^{13}C 未经扰动，信号接收时间又不长，去偶照射在此期间还来不及建立^{13}C-NOE 所需的粒子数平衡，所以测定过程中没有 NOE。如果两次测定的时间足够长（一般为 $5T_1$），可使 NOE 完全消失。由许多次累加得到的将是完全去偶并且没有 NOE 的^{13}C NMR 谱。这种类型的碳谱适用于定量分析。将它与一般的质子噪声去偶谱对比，还可以求得^{13}C 的 NOE。图 6. 27 为用三种方法测得的氯仿的碳谱。

在图 6. 27（a）中，因为^{13}C 信号分裂，灵敏度下降，在复杂分子中，更有信号重叠的困难。图 6. 27（c）的灵敏度虽高，但不能用作定量分析。采用反门控去偶技术得图 6. 27（b），它既有去偶谱灵敏度高和分辨率好的长处，又能真实地反映^{13}C 信号强度与数量关系的优点。若与实验中的其他操作配合，就可以

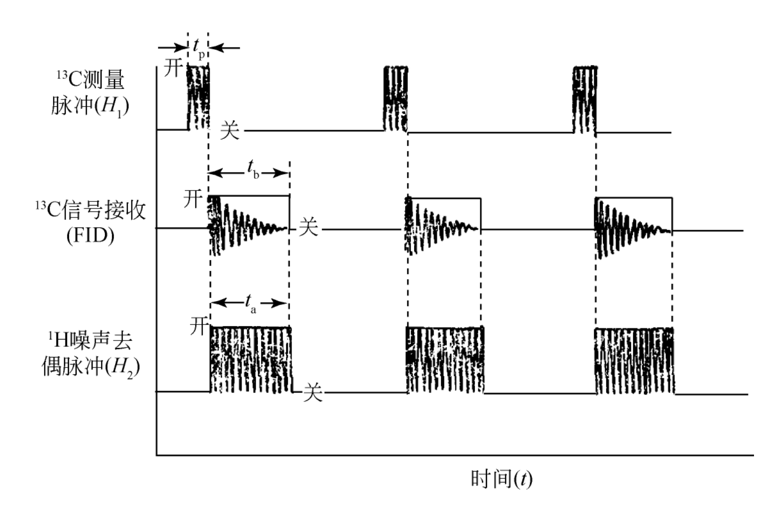


图 6.26　反门控去偶操作序列

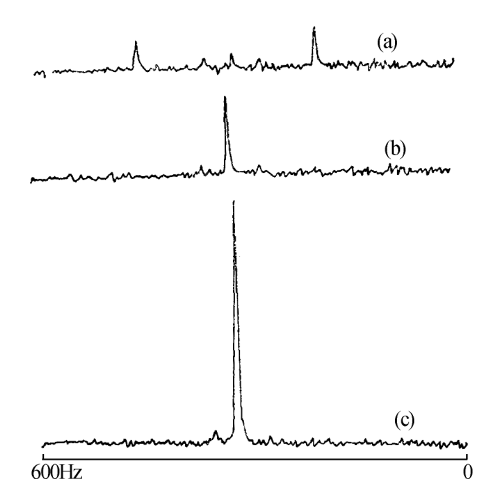


图 6.27　氯仿的三种碳谱：（a）偶合谱；（b）反门控去偶谱；（c）质子噪声去偶谱

得到定量的碳谱。如果与图 6.27（c）的信号相比，还可得到氯仿^{13}C 的 NOE 谱。

碳谱研究中还有一些双照射去偶序列在研究高分子结构中有一定的作用，如^{13}C 共振的选择激发的方法有 DANTE 序列及 SELDOM 系列[15-17]。

6.3　二维核磁共振波谱学

NMR 技术在探索高聚物及生物大分子的化学结构及分子构象方面可能提供

极其丰富的信息。尤其在研究蛋白质及核酸方面，NMR 谱的信息量是如此巨大，以至目前最高场强的磁场也不能够分辨和鉴定生物分子的常规一维谱的所有谱线特征。为了在一个频率面上而不是一根频率轴上容纳及表达丰富的信息，发展二维（2D）NMR 谱就显得非常重要[8]。

实际上，某些 NMR 谱提供的信息本质上是二维的，例如磁核的自旋 - 自旋偶合，在普通的一维谱中会导致不同的化学位移共振线的多重分裂。有时可以通过较详细地分析多重线的结构和比较裂分来鉴定彼此有偶合的自旋，但是有时又很难区别表现上分裂成双重线的两条线是否为两个独立的化学位移。自旋 - 自旋偶合使邻近的核自旋关联。相关信息是一种二维信息，最好用一个相关矩阵来表示：行与列可以鉴定为个别的核，而非对角线矩阵元表示两特定磁核间的偶合，这样的一张相关图确实可以作为二维相关谱直接测量到。图中对角线代表常规的一维谱，而交叉峰则表示不同化学位移位置上核自旋间的偶合强度（参阅图 6.30）。

需要用二维 NMR 谱表示的第三个现象是化学交换。NMR 谱上的化学位移的变化可用来表示分子组分在不同的化学环境间的交换，用 2D 谱可以直观地表示化学交换过程，测定交换途径和速率常数。

1974 年，R. R. Ernst 用分段步进采样，然后进行两次傅里叶变换，得到了第一张二维 NMR 谱，从而开创了多维谱研究的新纪元。事实证明，二维 NMR 技术对生命科学、药物学、高分子材料科学的研究和发展具有深远的意义。本节将介绍二维 NMR 谱的概况及其在高分子、生物大分子结构研究中的应用。

6.3.1　二维 NMR 谱概述

在 NMR 测量中，自由感应衰减信号通过傅里叶变换，从时畴谱（time domain spectrum）转换成频畴谱（frequency domain spectrum），即谱线强度与频率的关系，这是一维谱，因为变量只有一个——频率。

当变化一些实验条件，如浓度、温度、pH 等，人们可以得到一系列谱线，虽然所变化的参数可以说是“第二个变量”，但这些谱线簇仍是一维谱，因为第二维的变量的作用一目了然，无须通过计算表明。与此类似，用反转恢复法测定的 T_1 的谱线簇也属一维谱（参见图 6.22）。

二维谱是指有两个时间变量，经过两次傅里叶变换得到的两个独立的频率变量的谱图。一般用第二个时间变量 t_2 表示采样时间，第一个时间变量 t_1 则是与 t_2 无关的独立变量。前面所讨论的自旋 - 回波中的时间 τ 就是一个例子，τ 的长短是可变的，它与 t_2 无任何关系，是一个独立变量。

二维谱有多种方式，但其时间轴可归纳为下面的方块图：

预备期 ——→ 发展期（t_1）——→ 混合期（τ_m）——→ 检出期（t_2）

预备期：预备期在时间轴上通常是一个较长的时期，它使实验前体系能恢复到平衡状态。

发展期（t_1）：在 t_1 开始时由一个脉冲或几个脉冲使体系激发，使之处于非平衡状态。发展期的时间 t_1 是变化的。

混合期（τ_m）：在这个时期建立信号检出的条件。混合期有可能不存在，它不是必不可少的。

检出期（t_2）：在检出期内以通常方式检出 FID 信号。

与 t_2 轴相对应的 ω_2（或 ν_2）轴，是通常的频率轴；与 t_1 轴对应的 ω_1 是什么，则决定于在发展期是何种过程。

二维谱的形成可以用图 6.28 说明。

图 6.28（a）从左到右为 t_2 增大的方向，曲线簇从下到上为 t_1 增大的方向。初始函数为 S（t_1，t_2）。对 t_2 进行傅里叶变换，暂将 t_1 作为非变量，结果如图 6.28（b）所示。

如果在图 6.28（b）的左端作一截面，从右端（t_1）的方向来看是一正弦曲线，进行对 t_1 的傅里叶变换，最后得到 S（ω_1，ω_2），如图 6.28（c）所示。

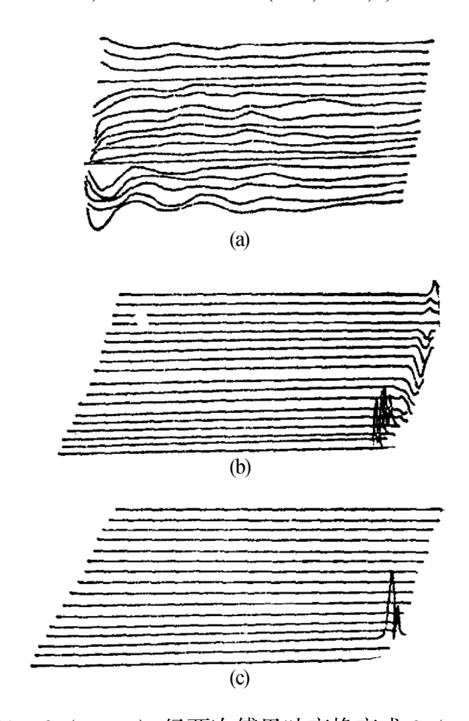


图 6.28　S（t_1，t_2）经两次傅里叶变换变成 S（ω_1，ω_2）

可以用数学式来表达上述过程：

$$\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t_1 e^{-i\omega_1 t_1}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t_2 e^{-i\omega_2 t_2}S(t_1,t_2)$$

$$=\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t_1 e^{-i\omega_1 t_1}S(t_1,\omega_2)$$

$$=S(\omega_1,\omega_2)$$

或简写作：

$$S(t_1,t_2)\Rightarrow FT^2\Rightarrow S(\omega_1,\omega_2) \tag{6.15}$$

图 6.28（c）显示了一个二维谱的典型例子。反转恢复测定 T_1 的方法中也有两个时间变量，但从函数关系式来看与二维谱有区别：

$$S(t_1,t_2) = e^{-t_1/T_1}\cos\omega_2 t_2 \tag{6.16}$$

t_1 与 S 之间并无周期性变化的函数关系，因此所得结果不是二维谱。

二维核磁共振谱有两种主要展示形式。一是堆积图谱（stacked trace plot），一是等高线图谱（contour plot）。堆积图由很多条“一维”谱线紧密排列而成类似于图 6.22 中展示的反转恢复法测 T_1 的线簇。堆积图直观，有立体感。但难以找出吸收峰的频率，大峰后面可能隐藏较小的峰。等高线图类似于等高线地图，最中心的圆圈表示峰的位置，圆圈的数目表示峰的强度。这种图示法的优点是易于找出峰的频率，作图快；缺点是低强度的峰可能被漏画。等高线图较常采用，位移相关谱全部采用等高线图。

二维 NMR 谱可分为三大类：①*J* 分辨谱（*J* resolved spectroscopy）；②化学位移相关谱（chemical shift correlation spectroscopy）；③多量子谱（multiple quantum spectroscopy）。

J 分辨谱简称 *J* 谱，或称 δ-*J* 谱。它的一个频率轴 F_1 包含偶合信息，另一个轴 F_2 包含化学位移的信息。它把化学位移和自旋偶合的作用分辨开来。*J* 谱包括同核 *J* 谱及异核 *J* 谱。

化学位移相关谱也称为 δ-δ 谱。它的两个频率轴都包含化学位移的信息。有三种位移相关谱：异核偶合、同核偶合、交叉弛豫和化学交换。二维交换谱反映了由于化学位移，构象和分子运动，以及 NOE 所引起的磁化矢量交换的信息。

通常所测定的 NMR 谱线为单量子跃迁（$\Delta m = \pm 1$）。发生多量子跃迁时，Δm 为大于 1 的整数。用二维谱方法可以检出多量子跃迁。由它所引入的 2D INADEQUATE 方法可用于研究碳原子的连接顺序。

由于 2D NMR 谱的灵敏度比普通的去偶碳谱要低，对于高分子样品，由于峰形较宽且互相叠合，给做 2D NMR 谱带来一定的困难。但随着仪器及软件的发展，2D NMR 谱已可提供关于高分子样品的结构、构象、组成和序列结构的信息。各类 2D NMR 谱在高分子结构研究中能给出的信息列于表 6.6 中。

表 6.6　各种 2D NMR 实验信息表

实验名称	频率轴		信息内容
	F_1	F_2	
异核 J 谱	J_{CH}	δ_C	异核偶合常数
同核 J 谱	J_{HH}	δ_H	同核 J 和 δ
异核位移相关谱	δ_H	δ_C	δ_H 与 δ_C 的相关性
COSY	δ_H	δ_C	标量偶合相关性
NOESY	δ_H，J_{HH}	δ_H/J_{HH}	关联交叉弛豫的核
INADEQUATE	$\delta_A+\delta_X$	δ_X	碳原子连接顺序

注：COSY，NOESY 含义请参阅本章 6.3.2 节。

6.3.2　二维 NMR 谱在高分子结构研究中的应用

1. 分子链的立体规整结构

异核 2D NMR 技术在研究高分子链的立体规整度方面，可发挥很大的优势。根据^{1}H NMR 谱与^{13}C NMR 谱化学位移的相关性，可以对^{1}H NMR 谱进行构象-序列分析。图 6.29 及图 6.30 分别为聚氯乙烯（PVC）的一维 NMR 谱及二维异核相关 NMR 谱[18, 19]。

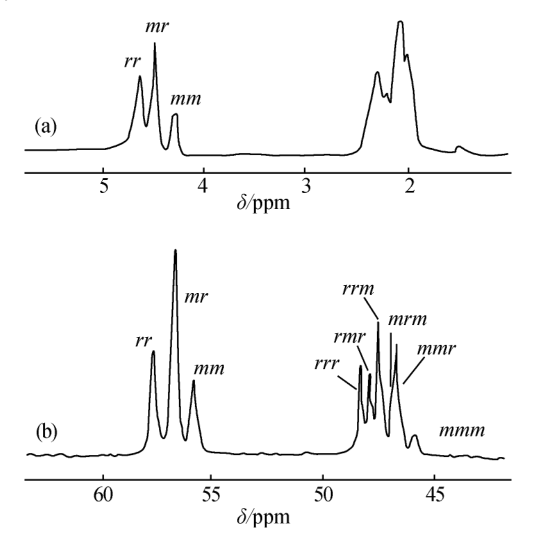


图 6.29　PVC 的一维 NMR 谱（65℃）

（a）500MHz ^{1}H NMR 谱；（b）125MHz^{13}C NMR 谱

图中 *m* 表示等规立构排列，*mm* 表示三元组立构序列；*r* 表示间规立构；*rrr* 表示四元组立构序列

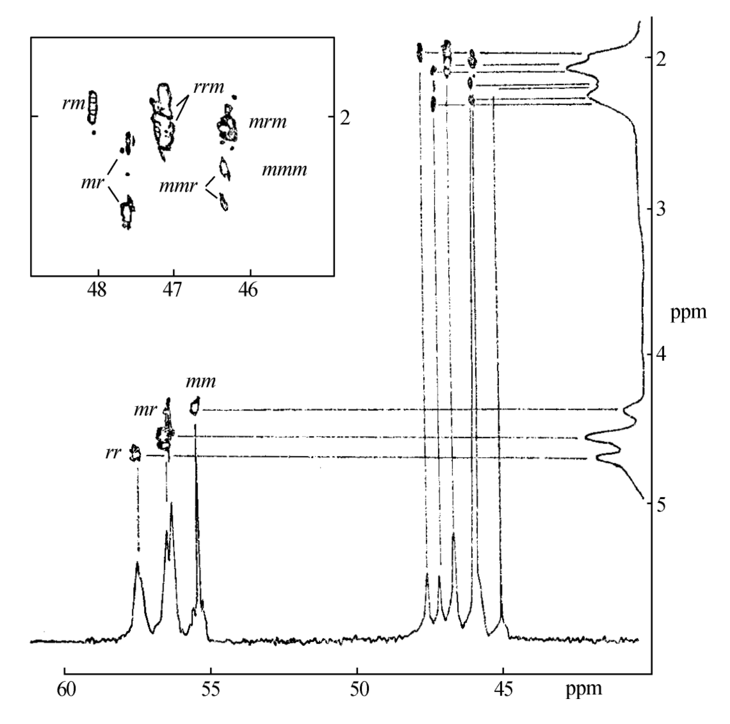


图 6.30　PVC 的二维异核相关 NMR 谱

左上角插入的为亚甲基区域的放大图。通过与^{13}C 的相关性可以判别出^{1}H 峰对应的立体规整度的序列结构

由图 6.29（a）可见，^{1}H NMR 谱虽然在 500MHz 磁场中测得，但其亚甲基区域的谱带互相叠合，难以联系各个峰所对应的 PVC 分子链中的序列结构。但是在^{1}H-^{13}C 的二维相关谱中，由于亚甲基每一个^{1}H NMR 谱与^{13}C NMR 谱的化学位移相关了，而^{13}C 所对应的序列结构又比较清楚，所以各个^{1}H 化学位移所对应的序列结构也可一一加以分辨，如图 6.30 所示。这是一个用二维异核化学位移相关谱研究高分子链立体规整度的例子。

2. 分子链的相互作用

二维 NOE 谱简写为 NOESY（nuclear overhauser effect spectroscopy）。

NOESY 和化学交换谱的脉冲序列相同，由三个非选择性 90°脉冲组成。其中一例为 AX 体系：

$$90^\circ_{x'}——t_1——90^\circ_{x'}——\tau_m——90^\circ_{x'}——t_2$$

第一个 $90^\circ_{x'}$ 脉冲使各磁化矢量从 z 轴转到 y' 轴，产生相应的横向磁化矢量。

在发展期 t_1，各横向磁化矢量以一定的圆频率在旋转坐标系 $x'y'$ 平面上转动，起到自旋标记或频率标记的作用。第二个 $90^\circ_{x'}$ 脉冲使横向磁化矢量从 $x'y'$ 平面转到 $x'z$ 平面，在 z 轴方向产生纵向分量。如有遗留的横向磁化矢量应通过改变第二、第三个脉冲的相位加以除去，或通过在第二个 $90^\circ_{x'}$ 脉冲后加一磁场梯度脉冲除去。在第二个 $90^\circ_{x'}$ 脉冲结束时，对某核 A 有：

$$\boldsymbol{M}^z_{\mathrm{A}}(t_1) = -\boldsymbol{M}_{0\mathrm{A}}\cos[(\omega_{\mathrm{A}} - \omega)t_1] \tag{6.17}$$

式中：$\boldsymbol{M}^z_{\mathrm{A}}(t_1)$ 为在 t_1 结束时 A 核纵向磁化矢量的大小。因脉冲作用时间为微秒数量级，t_1 结束时也就可看作第二个 $90^\circ_{x'}$ 脉冲结束的时刻。$\boldsymbol{M}_{0\mathrm{A}}$ 为平衡状态时 A 核的宏观磁化矢量；ω_{A} 及 ω 分别为 A 核的共振圆频率及旋转坐标系的旋转圆频率。

第二个 $90^\circ_{x'}$ 脉冲后为混合期 τ_m。设 X 核靠近 A 核，二者之间可以发生交叉弛豫，产生 NOE 效应。交叉弛豫的条件是两个磁核的空间距离要近，但并不要求它们之间一定有偶合作用。在 τ_m 终点，X 核的纵向磁化矢量 $\boldsymbol{M}^z_{\mathrm{X}}$ 与 $\boldsymbol{M}^z_{\mathrm{A}}(t_1)$ 有关，可用 $c\boldsymbol{M}^z_{\mathrm{A}}(t_1)$ 表示。其中，c 为一常数，它取决于交叉弛豫的速度。

第三个 $90^\circ_{x'}$ 脉冲使 M^z_{X} 转到 $x'y'$ 平面，产生横向磁化矢量，该矢量在 $x'y'$ 平面上以 $\omega_x - \omega$ 的圆频率转动，产生可检测信号。第三个 $90^\circ_{x'}$ 脉冲开始检测期 t_2，进行采样。X 核与交叉弛豫有关的时畴谱信号为

$$S_{\mathrm{X}}(t_1, t_2) = c\boldsymbol{M}_{0\mathrm{A}}\cos[(\omega_{\mathrm{A}} - \omega)t_1]e^{i(\omega_x - \omega)t_2} \tag{6.18}$$

所检测出的 X 核的信号为与它有交叉弛豫的 A 核的共振频率所调制，因此，这样的二维谱把有交叉弛豫作用的核关联起来了。

2D NOESY 可以用来研究高分子链与链之间的分子作用。如果两个质子靠得较近，2D NOESY 中的交叉峰能够反映出质子间的偶极－偶极相互作用，即使没有任何化学键把它们连接在一起。由于 NOE 反比于两个核间距的 6 次方，若核间距大于 5Å，就不会有 NOE 相关的交叉峰出现[12]。

NOESY 成功地被用来研究甲基丙烯酸甲酯-4-乙烯基吡啶共聚物中的甲氧基质子与苯乙烯－磺酸苯乙烯共聚物中芳烃质子间的空间偶极作用[20]。被用来测量苯乙烯－甲基丙烯酸甲酯交替共聚物的相邻链段的质子间的距离[21]。

3. 2D NMR 谱测定蛋白质的三级结构

除用于有机化合物鉴定、高分子链结构研究之外，2D NMR 谱对研究溶液中蛋白质分子的构象也起着重要作用。X 射线晶体衍射可精确确定分子中各原子的坐标，从而确定各键长、键角。但其测定的前提是需制备单晶，且反映的是静态结构。我们知道，许多生物样品是不能脱离溶液的，而 NOESY 的测定对象正是溶液，因此从这个角度来看，NOESY 比 X 射线晶体衍射法先进。通过 NOESY 可

确定空间位置相近的原子核，因而可推测肽链的空间结构。同时分析 COSY 和 NOESY，使谱图分析更合理可靠。2D NMR 是目前能够测定溶液中蛋白质三级结构的唯一技术[22]。

几何信息的重要来源是质子 i 和 k 间的交叉弛豫速度 R_{ik}，它是由磁偶极－偶极作用诱导的，并取决于核间距离 r_{ik} 和溶液中分子滚动的转动相关时间 τ_c，后者调制了偶极-极偶相互作用，并按式（6.19）引起弛豫：

$$R_{ik} \propto \tau_c / r_{ik}^6 \tag{6.19}$$

如上节所述，交叉弛豫过程可以用 2D 交叉弛豫谱即 NOSEY 来理解。两化学位移位置间的交叉峰表示它们之间的交叉弛豫。峰强度正比于速率常数。较大的交叉峰之间的最大距离大约 5Å。加上原子半径和已知键角等条件，就可以用复杂的计算机程序，如距离几何算法[23]或分子动态计算法[24]等来求得最可能的结构。

在众多的生物分子中，这一过程已用于球状蛋白碱性胰朊酶抑制剂（BPTI）的研究，其 58 个氨基酸残基序列已知，各残基用单字符表示。图 6.31 是 BPTI 的 2D NOESY。位于相邻氨基酸残基的 NH 和 $C_\alpha H$ 质子间的交叉峰是很明显的。然而，还有在序列中较远的不同氨基酸间的质子，由于靠近而引起强的 NOE 交叉峰，这对建立蛋白质三级结构是很重要的[25]。

在试图测定生物分子的三级结构之前，必须正确指认骨架质子位置。有两个信息来源可用于指认，如图 6.32 所示。

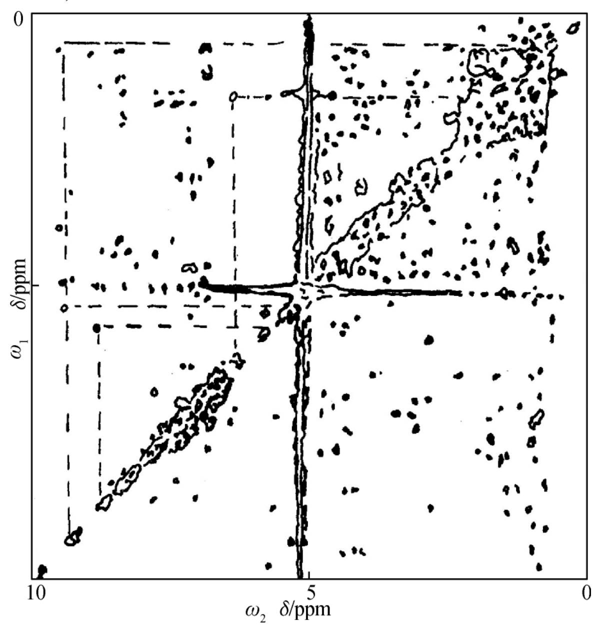


图 6.31　20mmol BPTI 在 ^2H_2O 中 18℃时的 360MHz 2D NOESY

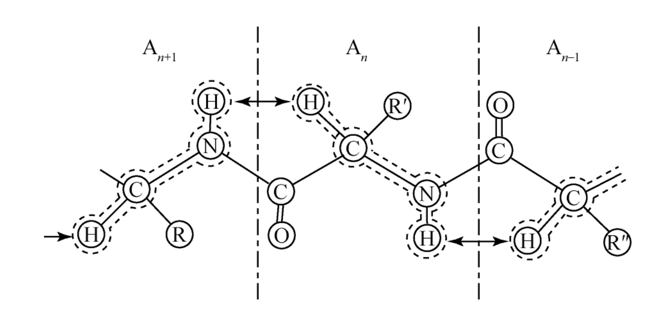


图 6.32　多肽键中的核自旋偶合网络

虚线表示 NH 和 $C_{\alpha}H$ 质子间邻位自旋 - 自旋偶合相互作用的途径，它是由电子云密度通过键的传递进行的，这是在 2D 相关实验中揭示的；箭头表示空间磁偶极相互作用，该相互作用 $\propto 1/r_{ik}^3$，它导致核交叉弛豫，与距离的关系为 $1/r_{ik}^6$，产生 NOESY 中的交叉峰。这两种偶合机理提供了一种伸展于整个多肽键中的连续的相互作用网络

从图 6.32 可知，同一氨基酸残基中 NH 和 $C_{\alpha}H$ 质子对，可根据 COSY 中得到的 J 偶合常数来指认。因为两个化学位移间若存在标量自旋 - 自旋偶合的话，则在 COSY 中会产生交叉峰。众所周知，在一氨基酸残基中所有可测物的自旋-自旋偶合都局限于质子对之间。相邻氨基酸残基中的 NH 和 $C_{\alpha}H$ 质子对，可以根据它们的 NOESY 中出现的交叉峰得到的偶极交叉弛豫来指认。将两谱相结合，便可一步步地指认所有骨架质子的序列。

由上面的介绍可知，二维 NMR 谱在高分子链结构的表征方面可发挥重要作用，但二维谱的缺点是需要较长的测量时间。为了能在一维谱中获得通常只有在二维谱中才能获得的关于分子超慢运动的信息，最近发展了一种称为 TOSS（total suppression of spinning sidebands）的 NMR 技术，可以将相当于原先二维 MAS（魔角旋转）谱的分子运动信息投影到一维谱上。在信息量不减少的基础上，将实验时间大大缩短，更重要的是它节省了维数，可以用来进行其他一些有趣的相关研究[26,27]。

另一方面，在研究与高分子运动和分子取向有关的现象时，又必须将实验扩展到三维 NMR 谱。可以预见，随着仪器及软件的进一步发展，二维，甚至三维或四维方法将在高分子体系研究中发挥更大的作用。

6.4　固体高分辨^{13}C 核磁共振波谱

高分辨率溶液 NMR 谱的线宽一般小于 1Hz，它提供了关于天然和合成高分子结构、构象、组成序列等丰富的信息。由于多维高分辨谱技术的发展，甚至可

获得复杂的分子如蛋白质分子在溶液中的空间立体构象，并为揭示生物大分子的结构和功能的关系起到重要作用。

液体 NMR 之所以可以获得如此高分辨的谱图是因为其自旋 Hamilton 中的各种各向异性相互作用，如化学位移各向异性、偶极－偶极相互作用等，分子在液体中的快速各向同性分子运动被平均掉的缘故。但是，在固体 NMR 谱中则几乎所有的各向异性的相互作用均被保留而导致谱线剧烈增宽，而且常常无法分辨出谱线的任何细致结构。大多数高分子的使用状态是固体状态，了解在固体状态下材料的结构和微观物理化学过程是很有必要的，因此，发展固体 NMR 技术已成为当前的主要研究方向之一[28]。

有机高分子材料的主要组成原子为碳和氢，固体^{1}H NMR 谱因存在着质子间强烈的同核偶极－偶极相互作用，要得到高分辨固体^{1}H NMR 谱非常困难。因此^{13}C NMR 谱在固体材料的研究中占有十分重要的地位。通过对样品实施高速魔角旋转（magic angle spinning，MAS）并配以交叉极化（cross polarization，CP）和偶极去偶（dipolar decoupling，DD）技术，可以成功地获得固体高分辨^{13}C NMR 谱，为研究高分子材料微观结构提供有效的实验手段。近年来，由于高速魔角旋转仪器的迅速发展，在采用偶极滤波脉冲序列之后，已经可以得到高分辨的固体^{1}H NMR 谱。

6.4.1　偶极去偶实验

有机固体^{13}C NMR 谱谱线较宽的主要原因之一是质子所引起的异核偶极的相互作用。其原理可由图 6.33 及图 6.34 来理解。图 6.33（a）为一对孤立的C—H 偶极偶合示意图。偶极 μ_1 以 Lamor 频率绕外磁场 H_0 进动，产生一个与 H_0 方向相同的静磁场分量以及与之相垂直的旋转分量。μ_1 的旋转分量作用在 μ_2 上，产生一个位于 μ_2 位置上的微磁场。局部磁场 H_{loc}的大小取决于自旋的相对位置及方向。如果这对孤立磁核被置于磁场中，每个磁核经受的有效磁场 H_{eff}为

$$
\begin{aligned}
H_{eff} &= H_0 + H_{loc} \\
&= H_0 \pm (\mu/r_{ij}^3)(3\cos^2\theta_{ij} - 1)
\end{aligned}
\tag{6.20}
$$

式中：θ_{ij}为核间矢量与 H_0 方向的夹角；r_{ij}为核间距离；μ 为磁矩。

对于一个较强的外磁场 H_0，只有与 H_0 相平行或反平行的分量才引起净磁场的有意义的变化，产生的峰宽大体上与区域静磁场的大小相等，从而引起峰线变宽。对于不相同的自旋，旋转磁场为偏共振的，相互作用要小一些。^{13}C 核的自旋会受到^{1}H 自旋产生的在 z 方向的磁场分量 H_z^1 的影响。这一分量会加在 H_0 上，或从 H_0 中减去，最后出现一双重峰。在 NMR 谱中，该双重峰在 Lamor 频率的两侧，如图 6.34 所示。

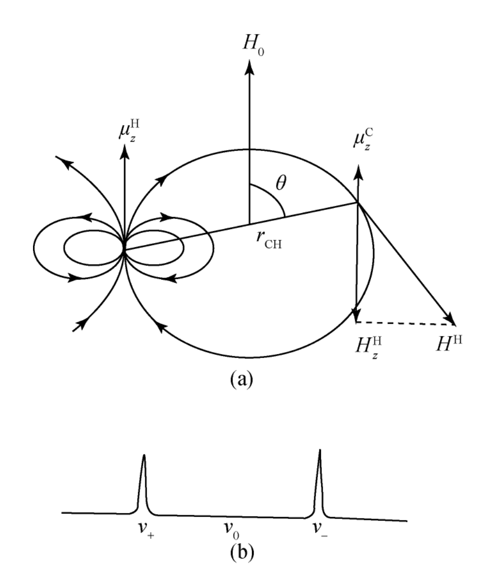


图 6.33　孤立的 C—H 键的质子-碳偶极偶合

（a）质子磁矩产生一个位于^{13}C 核的区域静磁场 H^H；（b）孤立 C—H 键在单一的 θ 角取向下的^{13}C NMR 谱

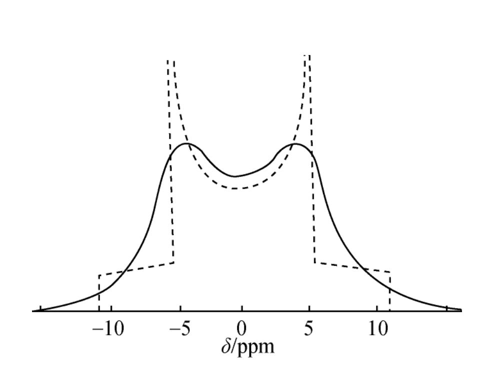


图 6.34　偶极相互作用的吸收曲线

虚线表示一对孤立的磁核的吸收曲线，实线表示邻近磁核对这一孤立系统作用后的曲线

经计算，^{1}H-^{13}C 偶极裂分可达 40kHz。但是在半结晶的高分子样品的 NMR 谱中，观察不到双重峰，而是出现一个类似于高斯曲线的共振峰。由于所有的自旋都相互作用，所以看不出游离的偶极谱。偶极间相互作用受距离限制，一般在半径 <20Å 的范围内有效，对多数高分子来说，在这一范围内的偶极作用数可达 10 ~ 100 个。当对固体施加一强去偶场时，出现一快速的跃迁。其速率与质子共振峰宽的倒数相近。这一过程时间为 T_2（自旋 – 自旋弛豫），在 10 ~ 100μs。

标量偶合与偶极作用有明显的区别。二者都可通过去偶消去，但所用的射频源不同。标量偶合是由 C—H 偶合的能级引起的，而偶极 – 偶极相互作用是由于偶极引起的区域磁场的变化造成的。标量偶合只需较低的能量就能去偶，但消除偶极-偶极相互作用需用高能去偶。偶极去偶使质子自旋的能态发生变化，自旋速度大于^{1}H-^{13}C 偶极相互作用的速度，从而使^{13}C 核受到的异核偶极的作用降为零。为了使固体样品达到^{1}H-^{13}C 偶极去偶的目的，必须用较强的、频率范围宽达 40 ~ 50 Hz 的辐射，以激发所有质子。而质子 – 质子的双照射去偶，只需用一固定的射频场照射样品。溶液 NMR 测定^{13}C 谱质子噪声去偶所用射频范围只有 1000Hz 宽；偶极去偶（DD）实验可以采取连续法或反转门控法。后者只是在采样时对样品进行宽频带激发，这样总的耗能较低，也可以避免样品过热。不但^{1}H 对^{13}C（固体样品）的共振峰有偶极加宽效应，而且^{19}F 也能起到同样的作用。这

些加宽效应都可以通过偶极去偶加以消除。图 6.35 为 $(CH_3)_3C \cdot SbF_3$ 的 ^{13}C NMR 谱中季碳阳离子核的共振峰，图中甲基碳的贡献已被减去。

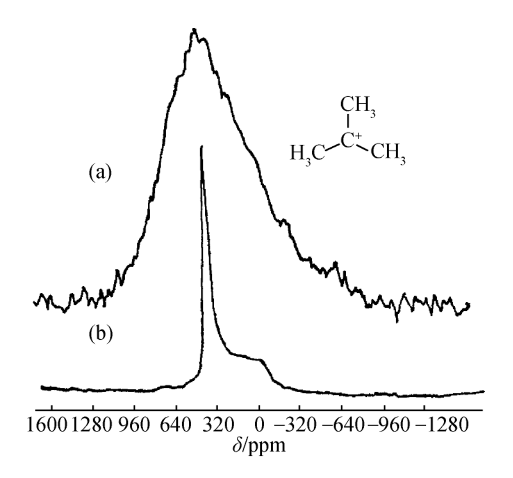


图 6.35　$(CH_3)_3C \cdot SbF_3$ 的 ^{13}C NMR 谱（在 −180°C 下测定。图中仅显示第四碳的共振峰）
（a）未采取偶极去偶技术；（b）采用了偶极去偶技术

由图可见，在对 ^1H 和 ^{19}F 施加强辐射偶极去偶之后，峰形变窄，仅靠基线部分仍呈加宽现象，这是由于固体粉末样品的化学位移各向异性引起的。

6.4.2　化学位移的各向异性

在外磁场作用下，固体样品产生化学位移的各向异性（chemical-shift anisotropy，CSA），使固体 NMR 谱峰形加宽，分辨率下降。为了消除这些固体中的各向异性效应，人们采用了众多的复杂技术，其中之一就是魔角旋转，通过使样品在自旋空间或实空间中的转动，将各向异性的相互作用加以平均掉。但是在另一方面，各向异性又反映了核外电子云的对称性，可以提供某一原子的化学键合的细节和关于分子取向的信息。

1. 化学位移各向异性基础及其表达方式

磁核自旋的共振频率取决于周围电子静磁场的屏蔽效应。当外磁场作用于样品分子时，由于电子的运动产生了次磁场，部分地对外磁场起屏蔽作用。这种在 NMR 谱中观察到的电子的屏蔽效应，具有各向异性的特征。共振磁核的化学位移的各向异性行为的一个例子，就是取向聚四氟乙烯（PTFE）纤维的 ^{19}F NMR 谱，观察到的化学位移值依赖于纤维取向与外磁场的夹角，如图 6.36 所示。

PTFE 纤维的 NMR 谱仅呈现一个 ^{19}F 共振峰，即 CF_2 的峰，这一共振与纤维

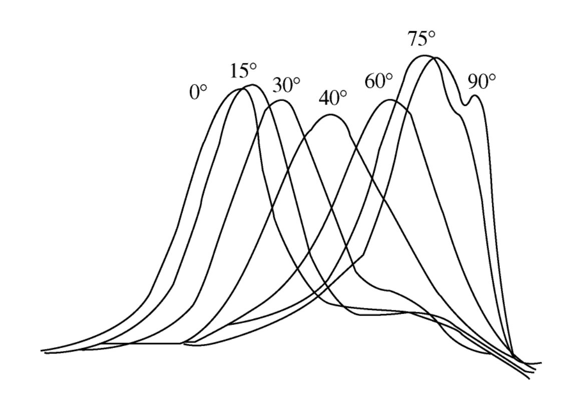


图 6.36　取向 PTFE 纤维的 ^{19}F NMR 谱图

在 -108°C 测得；纤维与磁场之间各种不同夹角得到不同的化学位移

和外磁场的夹角有密切关系。实验表明，在多数化学键中，核外电子云不是球状对称的。也就是说，电子的屏蔽是各向异性的，而这种屏蔽效应的各向异性使得化学位移值依赖于化学键在磁场中的取向。

化学位移的各向异性就是由于化学键在静磁场中取向不同引起的化学位移的差别。CSA 值不但取决于核外电子云的局部对称性，还受到邻近化学键通过 van der Waals 作用引起的电子云极化的影响。所以 CSA 不仅反映了分子内的环境，也反映了分子间的作用[29, 30]。

2. 魔角旋转实验

起初人们设想，由于固体样品中分子运动不够充分，造成了在磁场中化学位移各向异性。倘若使核受外力进一步加速运动，有可能解决 CSA 引起的谱线加宽问题。这一设想首先被魔角旋转实验所证实：当固体样品以 54.7°（即魔角）绕 z 轴快速旋转时，每一个分子都连续经过一系列的相对于外磁场的重新取向，其结果就是产生了类似于液体样品的化学位移的各向同性的平均化。

MAS 能够消除任何相应于（$\cos^2\beta-1$）几何因素的磁化相互作用，包括偶极相互作用、CSA 和四极作用。但是 MAS 实验也有一定的限制。首先，其旋转速度必须超过待消除对象的数值。一般来说，质子的同核偶极场大约为 20 kHz，目前新发展的 NMR 仪器已经可以使样品以如此高的速度作物理运动。同时，质子的同核偶极作用还只能通过多重脉冲技术加以消除。对于 ^{13}C 磁核，由于 ^{13}C 核间距离较远，MAS 可以消除 ^{13}C 同核偶极相互作用。

固体 NMR 谱的各向异性加宽作用可通过 MAS 加以消除，从而获得与溶液谱一样的自旋-多重化精细谱带。

CSA 与偶极作用有同样的角度依赖性，但 CSA 作用的数值要低得多，仅 1 ~ 3 kHz，因此，MAS 可以消除 CSA，化学位移可以写成：

$$\sigma_{z'z} = \langle \sigma \rangle + \sigma^{a} \tag{6.21}$$

式中：$\langle \sigma \rangle$ 为各向同性部分，其相当于$\frac{1}{3}T_{r}\langle \sigma \rangle$，$\sigma^{a}$ 为各向异性部分，对于一个轴向对称的张量，各向异性部分可以写成式（6.22）：

$$\sigma^{a} = \frac{1}{3}[\sigma_{1} - \sigma_{2}(3\cos^{2}\varphi - 1)] \tag{6.22}$$

当样品按魔角（$\varphi = 54.7°$）旋转时

$$\langle \sigma^{a} \rangle = 0 \tag{6.23}$$

在这样的条件下，CSA 被消除了，仅留下各向同性部分。

MAS 在消除窄 CSA 时是非常有效的。脂肪族碳的 CSA 值较小，中等速度旋转样品就足以得到高分辨谱。双键、三键或芳香族碳的 CSA 要大得多，所以旋转速度要更快一点，例如芳香族碳的 CSA 约 150 ppm，当 Lamor 频率为 15 MHz 时，这一 CSA 数值相当于2.25kHz，MAS 的旋转速度必须达到或超过这一速度才能有效地消除 CSA。

此外，魔角的精确度也非常重要。倘若角度误差为 0.1°，对于某 200 ppm 的 CSA 样品产生的误差为 1.02 ppm。当误差为 0.7°时，对多数有机固体样品 NMR 谱的分辨、谱宽等都会产生明显的影响。

6.4.3　交叉极化

由于^{13}C 同位素自然丰度很低，磁旋比小，再加上自旋 – 晶格弛豫时间长等因素，使^{13}C 的 NMR 检测比^{1}H 困难。采用交叉极化（CP）的方法，把^{1}H 的较强的自旋状态的极化转移给较弱的^{13}C 核，从而可以把信号强度提高 4 倍。

提高 NMR 谱信噪比的另一种方法是增加采样次数，累加后再予以平均化。但是每增加一次采样，就需要延迟脉冲，以重新极化体系，使体系极化时间为 5 $\times T_{1}$。由于碳的自旋 – 晶格弛豫时间 T_{1} 在固体样品中很长，这样就限制了脉冲的总次数。通过极化转移，使延迟时间依赖于较短的质子弛豫时间，从而增加了在相同时间内的采样次数，使信噪比提高。

交叉极化是一种双共振实验。其间^{1}H 及^{13}C 自旋能级满足旋转坐标中的 Hartman-Hahn条件。在这种情况下发生了两个偶合体系的能量转换，其结果是^{13}C磁化在消耗了^{1}H 的磁化后得到了增长。CP 实验的基本脉冲序列如图 6.37 所示。图左列为 CP 实验的时间序列，图右列为磁化矢量的极化程序。CP 方法包括 4 个步骤：①^{1}H 自旋体系的极化；②在旋转坐标系中质子的自旋 – 锁定；③建立质子与碳的接触；④测量碳核的磁化。

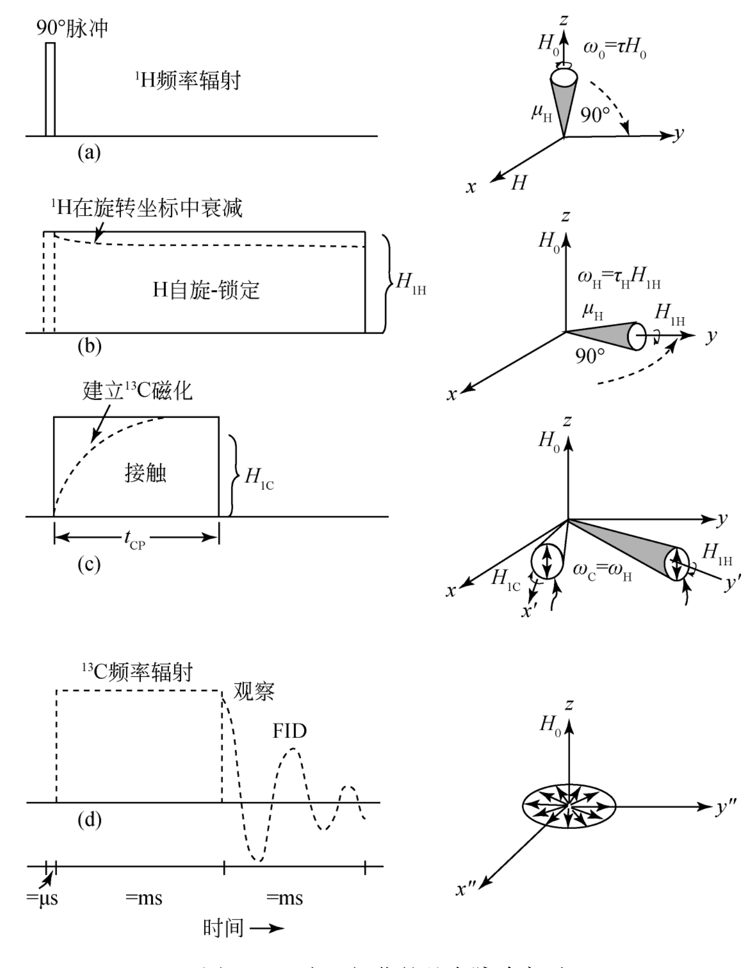


图 6.37　交叉极化的基本脉冲序列

第一步，对^{1}H 的 90°脉冲，将^{1}H 纵向磁化矢量转向横向磁化矢量。图 6.37（a）中 xy 平面位于旋转坐标系之中。第二步是紧接着的一个 90°相位移质子脉冲，使有效磁场与质子磁化共线，以达到自旋-锁定的目的，如图 6.37（b）所示。所谓自旋-锁定，就是磁化强度矢量离开旋转坐标轴的发散程序受到限制，被迫几乎与旋转坐标轴保持同相进动。质子磁化强度矢量在自旋-锁定状态时按旋转坐标系中自旋-晶格弛豫时间$^{H}T_{1\rho}$进行衰减，其速度比普通的自旋-自旋弛豫（T_2）过程低，这样质子磁化损失在接触期（contact time）就变得很小。

在自旋-锁定的同时，也即 CP 实验的第三步，^{13}C 受到一脉冲照射。该脉冲经过仔细的调节，可使跳跃的能量差正好与质子的相等。该脉冲可维持一段时间，

这段时间被称为“接触期”，简写为 t_{CP}。在这一接触期内，丰富的质子自旋源与稀少的^{13}C 自旋体系之间进行能量交换是允许的。当满足 Hartman-Hahn 条件，即在旋转坐标系中，ω_H 与 ω_C 相等时，这种能量交换即可发生，也就是交叉极化，如图 6.37（c）所示。

CP 实验的第四步是结束^{13}C 脉冲，在保持对^1H 去偶的同时，检测 FID 信号经傅里叶变换变成频率谱，如图 6.37（d）所示。

在 CP 实验中，满足 Hartman-Hahn 条件时，^{13}C 自旋体系就会被^1H 自旋体系所极化，因而较长时间的$^CT_1$（1 ~ 1000 s）被短时间的$^HT_1$ 自旋 – 晶格弛豫所替代（1 ~ 100ms）。经计算，最好的循环延迟时间为 1.25 ~ 5$^HT_{1\rho}$，随碳的类型而变化。如果$^HT_{1\rho}$很短，则衰减太快，交叉极化过程难以实现。通过在检测光谱之前改变接触时间，交叉极化转移速率常数 T_{CH} 及$^HT_{1\rho}$均可测定出来[1]。

上述实验中假设射频场 H_{1H} 及 H_{1C} 比它们相应的峰宽要大得多，且弛豫参数须满足下列关系：$^CT_1 > ^HT_1 > ^HT_{1\rho} > T_{CH}$。当这些条件不能满足时，交叉极化就不能实现[1]。

交叉极化可用作共振峰归属的工具，通过改变接触时间 t_{CP}，可以使光谱发生明显的变化。当 t_{CP}很短（0.01 ms）时，只能观察到^1H-^{13}C 偶极作用最大的谱峰。那些受限很强的偶极作用的碳往往运动受阻，因而峰形也很宽。在较长的接触时间作用下出现的峰（0.25 ~ 1.0 ms）往往比较窄，这是因为相应的碳的运动将它们的^1H-^{13}C 偶极作用及化学位移各向异性平均化了。例如，羰基碳峰宽约 30 ppm，而较硬的晶格中的碳峰宽约 150 ppm。图 6.38 为在不同的接触时间下测得的聚（对氧化苯甲酰）的 CP-MAS ^{13}C NMR 谱。由图可见，当 t_{CP}很短时，只能看到苯环上 C2，C2′及 C3，C3′的峰。这一实验反映了与质子相连的碳经受了较大的静偶极作用。对应于羰基碳的峰，在较长时间的 t_{CP}实验条件下才出现，峰形也相对地尖锐一点，说明这种碳极化速度最慢。

6.4.4　固体高分辨^{13}C NMR 谱的基本实验：CP/MAS/DD

CP/MAS/DD 三项技术综合使用，便可得到固体高分子材料的高分辨的碳谱。图 6.39 以聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）为样品，说明各项技术单独使用的作用及综合使用的重要性。

图 6.39 中，（a）图为样品静止情况下测得的谱图，虽然采用了标量去偶，但仍得不到任何信号；（b）图为静止样品，但采用了 DD/CP 技术，谱带很宽，分辨率不高；（c）图中使样品旋转，用 MAS 技术代替 CP，即采用了 MAS/DD 技术，谱带变窄了，但信噪比较差；（d）图中综合使用了 CP/MAS/DD 三项技术，得到了信噪比高、分辨率好的令人满意的谱带，PMMA 样品的每一个碳的共振峰

都清楚地出现在谱上。

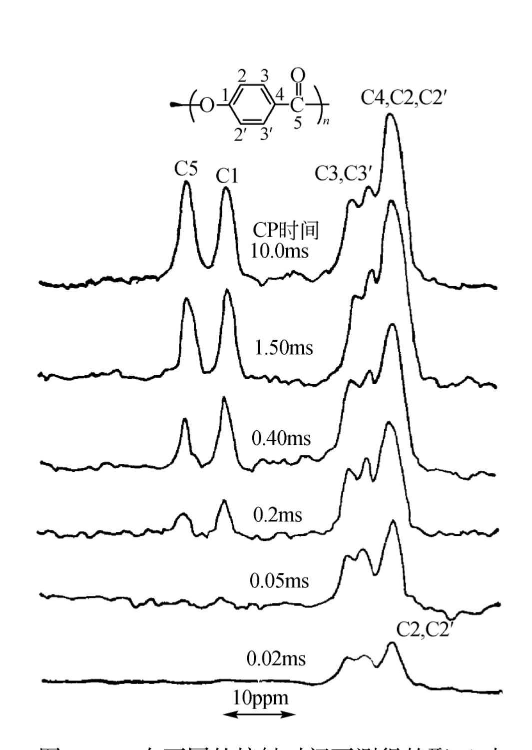


图 6.38　在不同的接触时间下测得的聚（对氧化苯甲酰）的 CP-MAS ^{13}C NMR 谱

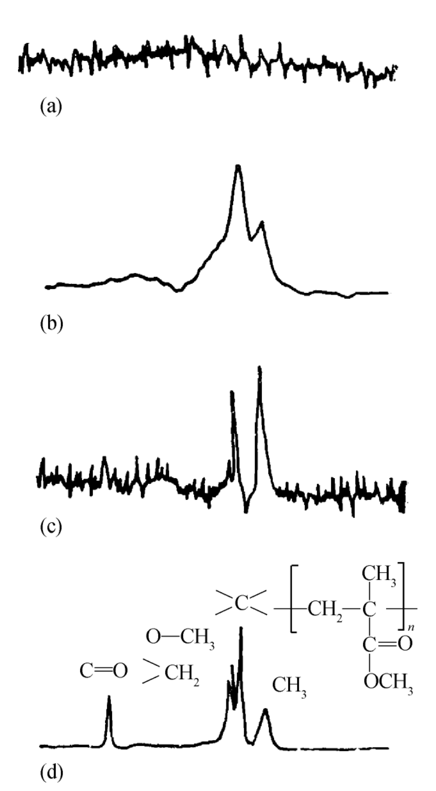


图 6.39　PMMA 固体^{13}C NMR 谱

（a）静止样品标量去偶；（b）静止样品，采用 DD/CP 技术；（c）MAS/DD 技术；（d）CP/MAS/DD 综合使用

上面用于检测 PMMA 的基本实验技术当然也适用于别的固体样品。在先测定了有关参数后，便可使用 CP/MAS/DD 综合技术测得高质量的碳谱。这种固体^{13}C NMR 的基本实验技术可用作日常的检测技术。

6.4.5　固体 NMR 中的自旋扩散

1. 核的偶极相互作用和自旋扩散实验

自旋扩散是固体 NMR 中一个重要的物理概念，它是用固体 NMR 技术研究多相高聚物的理论基础，研究相容性、界面相及相区尺寸的定量表征的很多 NMR 实验方法都是在这一概念的基础上发展起来的[31, 32]。核自旋间稳定的偶极相互作用促使晶格中的核自旋通过相互的自旋翻转进行传播，即固体中核自旋间的偶

极相互作用导致“自旋扩散”，磁化矢量受限于近邻自旋，并且在固体中空间接近的不同分子间传递。因为根源是偶极-偶极相互作用，自旋扩散速率常数正比于$1/r_{ij}^6$,其测量提供了有关固体中核的空间距离的信息，这样的测量可以富有成效地用于研究固体中的不均匀性。z 轴磁化矢量非平衡态分布的自旋扩散过程对时间的依赖受到相区尺寸及扩散空间维度的强烈影响，固体中通过偶极-偶极相互作用产生的自旋扩散可以检测 0.5 ~200nm 距离的相区直径。如果考虑到化学位移可以检测 0.1 nm 范围的化学环境变化，NMR 探针的尺度特性使它可以有效地检测在 0.1 ~200 nm 尺度上的多相高聚物材料的纳米结构及分子运动[32, 33]。

自旋扩散在固体 NMR 中的许多现象中具有重要的意义，这些现象包括顺磁杂质导致的弛豫、动态核极化、远程 ENDOR 和交叉极化等，自旋扩散可以用来研究固体的非均匀性，定量表征相区尺寸及研究高分子的相容性。即使与 MAS 结合，对于丰核如质子^{1}H 仍可以预期有快得多的自旋扩散，低天然丰度的^{13}C 自旋扩散的一般限制是扩散速率很低，这使得有必要采用较长的混合时间（1 ~ 10^2s），采用^{13}C 富集方法则可以有效地增强 C — C 之间的自旋扩散并提供新的检测手段。

固体 NMR 技术中的^{1}H 自旋扩散实验可表征多相高聚物。它最早由 Goldman 和 Shen 提出。自旋扩散实验是典型的交换实验，包含一个演化或选择期、一个混合时间 t_m 及一个检测期，图 6.40 显示了 NMR 自旋扩散实验原理的示意图[34]。在质子自旋扩散实验中，要产生自旋扩散，首先要建立 z 方向磁化矢量在空间上的非均匀性分布，实验中通过选择保留其中一种相区 A（深灰色）质子的磁化矢量而同时抑制另一相区 B（浅灰色）质子的磁化矢量来实现；在接着的混合期 t_m 时间内，A 区域的磁化矢量开始向邻近的 B 区域传递，这个过程称之为自旋扩散；随后各组分的磁化强度分布通过 NMR 谱来检测。磁化矢量交换中 NMR 检测信号强度的时间 t_m 依赖关系将直接反映相区尺寸的信息。对于不同的研究体系，建立初始磁化矢量的 NMR 实验技术包含多种不同的方法并在不断的发展中，近年来也取得了若干新进展。

2. 偶极滤波和自旋扩散

^{1}H 偶极滤波和自旋扩散是分别用来研究高分子链运动性和自旋扩散的两个实验。在^{1}H 自旋扩散实验中（图 6.41），首先对样品进行几轮 12-脉冲偶极滤波照射，随后立刻加上一对 0° 和 180° 相位的 90° 脉冲，用以消除混合期中的自旋 – 晶格弛豫（T_1）的影响。接下来进入混合期（t_m），在这个期间内，之前保留下来的磁化矢量扩散向周边的自旋。最后直接检测^{1}H 信号。通过^{1}H 自旋扩散实验，我们可以测定聚合物多相体系中相区尺度的大小。利用 T_1 值，可以消除

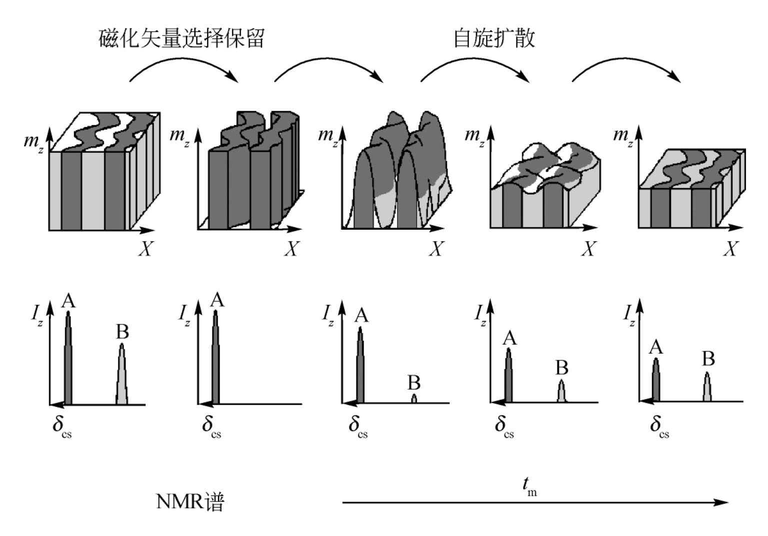


图 6.40　两相聚合物中 NMR 自旋扩散实验原理示意图

自旋－晶格弛豫对自旋扩散衰减曲线的影响，而 T_1 值可以通过标准的反转－恢复法（脉冲等待时间设为 T_1 的 3～5 倍）独立测得。在 MAS 实验条件下，转子的转动周期经过严格调整，避免成为偶极滤波周期的整数倍。90° 脉冲宽度为 3.2μs，脉冲间距 τ 为 8～15 μs。

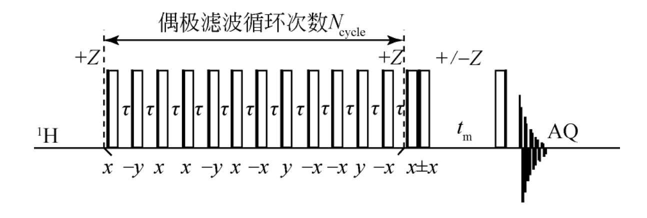


图 6.41　仅选择柔性相磁化的^{1}H 自旋扩散实验[35]

在自旋扩散实验中，样品中一部分高分子的磁化被压制，而另一部分则被有选择地保留下来。这可以通过图 6.41 所示的偶极滤波脉冲序列来实现。在偶极滤波作用过程中，由于自旋－自旋弛豫时间（T_2）的不同，刚性相的信号被压制住。因此，在混合期的初期，只有柔性相质子保留下一部分磁化矢量，其大小取决于偶极滤波的强度。在混合期，这部分磁化矢量通过自旋扩散传递出去。由于自旋扩散速率与原子核之间的距离和分子运动性的强弱有关，所以该实验可以测定共混物中相区尺度的大小。一般而言，在二元体系中，不同相区之间的界面相是分子结构和运动性逐渐变化的区域。在该区域中，由于高聚物组分存在一个梯度，

所以分子的运动性也呈现一梯度，这使得偶极偶合强度出现了从一个相区到另一个相区的梯度。在自旋扩散实验中，随着偶极滤波强度的增加，由于其自旋-自旋弛豫时间（T_2）的不同，各个运动性不同的区域被选择了出来。从中我们可以得到界面相中非柔性区域的信息。

3. 共混物中相区尺度的研究

以PEG/PMMA共混物凝胶为例，我们用以下公式估算共混物中聚合物相区尺度（粒径）的大小：

$$L = \varepsilon \sqrt{4D_{\mathrm{eff}}t_{\mathrm{m}}^{0}/\pi} \tag{6.24}$$

其中，

$$\sqrt{D_{\mathrm{eff}}} = \frac{2\sqrt{D_{\mathrm{PMMA}}D_{\mathrm{PEG}}}}{\sqrt{D_{\mathrm{PEG}}} + \sqrt{D_{\mathrm{PMMA}}}} \tag{6.25}$$

式中：$D_{\mathrm{PEG}} = 0.1\ \mathrm{nm^2 \cdot ms^{-1}}$；$D_{\mathrm{PMMA}} = 0.8\ \mathrm{nm^2 \cdot ms^{-1}}$；$D_{\mathrm{eff}} = 0.5\ \mathrm{nm^2 \cdot ms^{-1}}$；$\varepsilon = 3$（sphere）；$t_{\mathrm{m}}^{0}$ 为平衡混合时间。共混物中PEG的 T_1 值如表6.7所示。

表6.7 PEG/PMMA共混物中PEG的 T_1 值

样品	PEG400/PMMA	PEG1000/PMMA	PEG4000/PMMA
T_1/s	0.33	0.31	2.7

注：PEG400，PEG1000，PEG4000表示PEG的相对分子质量分别为400，1000和4000。

从图6.42中可以明显看到，PEG4000/PMMA共混物中的PEG信号在14.4 ms就达到了平衡，通过计算，其相区尺度（L）为9.1 nm，这表明体系的相容性很好。在PEG1000/PMMA共混体系中，PEG的信号在576 ms的时候才达到平衡，通过计算，其相区尺度为57.5 nm，表明该体系存在微相分离。在自旋扩散初期，曲线衰减很慢，表明体系中存在着界面相。而在PEG400/PMMA共混体系中，信号衰减得非常慢，其 t_{m}^{0} 为18 225 s，该体系中的相区尺度大于323 nm。这已经是一个宏观相分离的体系，说明PEG400与PMMA的相容性非常差。所有的数据列于表6.8中。

表6.8 PEG/PMMA共混物的 t_{m}^{0} 和 L 值

样品	PEG400/PMMA	PEG1000/PMMA	PEG4000/PMMA
t_{m}^{0}/ms	18225	576	14.4
L/nm	>323	57.5	9.1

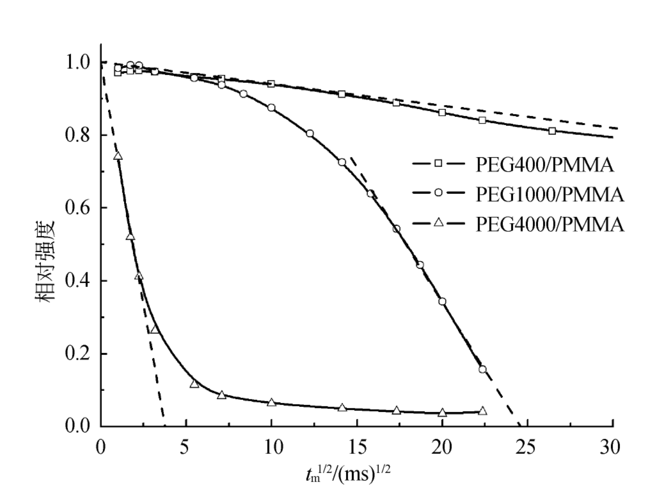


图 6.42 PEG/PMMA 的自旋扩散

众所周知，^{1}H 谱线的线宽反映了质子之间偶极相互作用的强弱，于是人们可以用它来检测高分子链的动力学行为。对于玻璃态和结晶聚合物，由于其链段呈刚性，所以质子之间的偶极偶合一般会达到 30 ~ 50 kHz。而对于处在玻璃化转变温度（T_g）以上的高分子，由于其偶极偶合被链运动部分地平均掉，我们可以在低速 MAS 下得到高分辨率的谱图[32]。由于无定形的 PEG 和 PMMA 的 T_g（大约 -70℃和 100℃）分别远在室温以下和以上，在低速 MAS 条件下，柔性链段的信号可以被有效地窄化而刚性链段不可以。在我们的^{1}H MAS NMR 实验中，MAS 转速取 4.5 kHz，这可以使无定形的 PEG 信号窄化，而留下 PMMA 的宽峰。

在之前的 Monte Carlo 模拟中我们发现，如果体系中没有 2 nm 以上的不均匀性，^{1}H NMR 谱图应该是纯的洛伦茨（Lorenz）线形或高斯（Gauss）线形；反之亦然。根据这一结论，我们提出一个新的判断共混物相容性的方法：当共混物中各组分的谱图均为纯的 Lorenz 线形或 Gauss 线形，或者 2D WISE F1 维的谱呈现出几乎相同的线宽时，该体系在 2 nm 的分子水平上是相容的。PEG 与 PMMA 的相容性随 PEG 相对分子质量的增加而提高。

6.4.6 二维质子宽线分离谱

二维质子宽线分离（2D WISE）实验是表征包含刚性与柔性链的复杂形态聚合物的有力工具，它能够获得固体内相区的非均匀性大小、区分不同的相区结构，检测界面相的存在并判断相容性，同时可获得分子链运动特性，近年来在多相高分子的研究中备受青睐。它最早是由 Spiess 等发明的[34]，采用如图 6.43（a）所示的脉冲序列，由质子的三个 90°脉冲和一个^{1}H-^{13}C 交叉极化过程所构成。

第一个 90°脉冲将磁化矢量扳倒至 xy 平面。再经过 t_1 时间的演化期，特定的^1H核自旋以一定的进动频率演化，由于强偶极相互作用，具有不同 T_2 值（即自旋－自旋弛豫时间）的磁化矢量以不同的散向速度进行散向。刚性相的自旋很快相移至无序，此刻柔性相自旋的有序大部分得以保留。将演化中的磁化矢量的 x 分量或 y 分量在不同的 t_1 时刻经由一个 90°脉冲扳倒至 z 轴，从而起到对该状态做标记的作用。在此之后有一个混合期时间 t_m，在此过程中所有的磁化矢量在实验室坐标系下发生自旋－晶格弛豫以及自旋扩散，两相间的磁化矢量梯度推动核自旋由软相向刚性相扩散。演化最后质子的磁化矢量通过交叉极化方式传到碳原子上进行检测。WISE 谱将观察核（^{13}C）的 CP/MAS 谱与由于^1H-^1H，^{13}C-^1H 偶极相互作用导致的宽线质子谱相关联，其中一维，即观察维 F2 是高分辨的^{13}C谱，可用来判断样品的分子结构；另一维，即演化维 F1，是宽线质子谱。WISE 是表征包含刚性与柔性链的复杂形态多相聚合物的有力工具。当 $t_m = 0$ 时，可通过质子信号的线宽来反映聚合物体系的均匀性和运动能力。众所周知，质子的线宽反映的是同核偶极偶合强度的大小，刚性链具有静态偶极偶合，导致宽的^1H线形，柔性链的运动导致窄的^1H 线形，所以分子链段运动性能的差异就可以根据线宽的差异来检测。由 F1 维宽线^1H 谱可区分不同相区：刚性（如结晶）区的为宽峰；运动快（如无定形区）的为窄峰。对应 F2 维（^{13}C）观测到的化学位移指明了相区链段的化学结构。通过改变自旋扩散的混合时间 t_m，使自旋扩散达到平衡态，就可以判断共混物中相容性的尺度或测定相区的大小。

在多相高聚物研究中，根据 WISE 谱在 F1 维投影的不同基团质子宽线谱的线形是否包含宽窄两种不同成分，还可以有效地判断体系中相分离的程度，即确定是否存在一定的界面相。由于 WISE 谱的 F2 维的^{13}C 的化学位移范围很宽，可以在 F1 维的投影上将不同的结构单元区的质子谱清晰地分开，避免在普通^1H MAS 谱上由于化学位移范围窄而产生的谱峰重叠，结合自旋扩散的 WISE 谱，可以有效检测两相间的界面接触、界面相组成和大小。

聚苯乙烯（PS）/聚乙烯甲基醚（PVME）作为一个典型的共混物体系已经用不同的实验手段进行了大量的研究，但关于两相间的相容性尺度及链段分子运动的情况至今仍未完全阐明，NMR 的大量研究结果使我们对这一体系有了较深入的认识。图 6.43（b）显示了甲苯浇铸 50∶50 PS/PVME 共混物的 2D WISE 谱，差示扫描量热（DSC）及透射电子显微镜（TEM）实验结果显示此样品是均匀的。图 6.43（b）中①是在 0.2 ms 的很小混合时间（由于 CP 产生）内的谱，可观测到宽的 PS 峰和很窄的 PVME 峰，表明在此共混物中两组分的分子运动明显不同。图 6.43（b）中②显示了 5 ms 混合时间后的谱图，表明由于自旋扩散的影响，该共混物的动力学非均匀性尺度在约 3 nm 的直径内，即此共混物在 3 nm 的尺度

上是相容的。

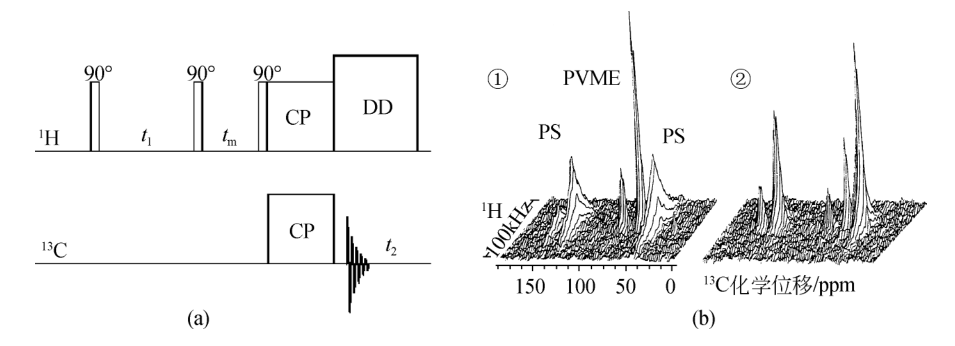


图 6.43　（a）2D WISE 脉冲序列，包含一个自旋扩散期 t_m；（b）50∶50 PS/PVME 共混物的 2D WISE 谱：①t_m = 0.2 ms，②t_m = 5 ms

Mulder 等[36]在对聚甲基丙烯酸甲酯/聚氧化丙烯（PMMA/PPO）共混物的研究中，利用 2D WISE 实验发现刚性的 PMMA 中含有少量柔性的 PMMA 组分。图 6.44（a）是 50∶50 PMMA/PPO 共混物无自旋扩散时的 2D WISE 谱，从峰的线宽可以看到柔性的 PPO 链由于运动很快而呈现窄峰，此峰底部只有约 5% 的宽线部分，说明 PPO 与 PMMA 是不相容的，它们的界面相很小，几乎没有界面混合。

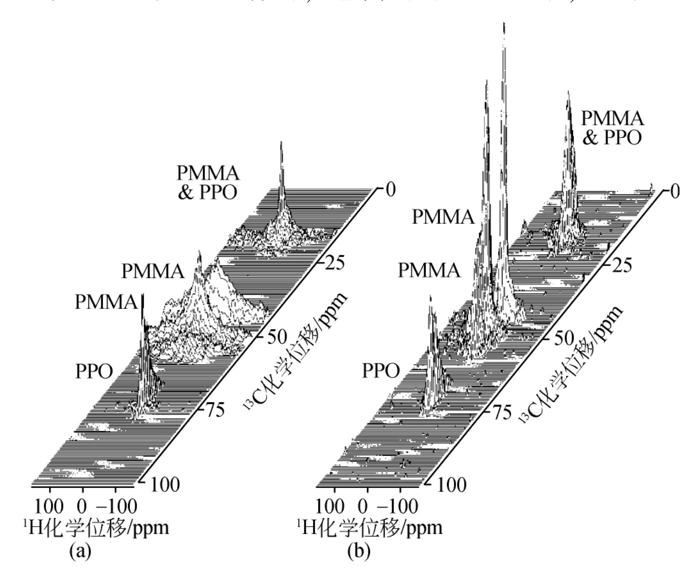


图 6.44　PMMA/PPO 共混物的 2D WISE 谱

（a）t_m = 0；（b）t_m = 50 ms

而刚性的 PMMA 宽峰上则叠加了一个明显的窄峰，说明其中有一部分 PMMA 具有很快的链运动。图 6.44（b）是经过 50ms 自旋扩散后的 2D WISE 谱。可以看到 PPO 峰的强度没有什么变化，而所有 PMMA 峰的强度变化显著。这表明 50 ms 的自旋扩散时间可以使刚性和柔性 PMMA 之间交换磁化矢量，而不能与相区较大的 PPO 产生自旋扩散过程。另外，通过自旋扩散实验可以测定不同 PPO 含量共混物中 PPO 的相区尺度在 10～100 nm，与 TEM 的结果有很好的吻合[31]。

许多二维固体核磁共振（2D solid state NMR）实验中都整合了自旋扩散实验，用以研究高分子共混物的相容程度、相区尺寸和微相分离等问题。结合高速魔角旋转和多脉冲技术的二维高分辨氢谱（2D CRAMPS）被用以研究 2,5-二甲氧基-1,4-二[2-(3,4,5-三甲氧苯基)乙烯基]苯[2,5-dimethoxy-1,4-bis(2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)vinyl)benzene,MPV]和 PS 共混物在分子水平上的邻近度[37]，该共混物的不同组分中 ^{1}H 交叉峰的出现证明了其在分子水平上的相容。

相比于 ^{1}H 自旋扩散，^{13}C 自旋扩散实验以其高分辨率备受人们青睐。在均相共混物中，只有拥有更高的分辨率，才能区分复杂体系中不同的组分，这样，我们才有可能看到高分子中特殊基团之间的相互作用。但是，由于 ^{13}C 极低的自然丰度，导致依赖于偶极相互作用的自旋扩散速率极其低下。Colombo 等[38]报道了

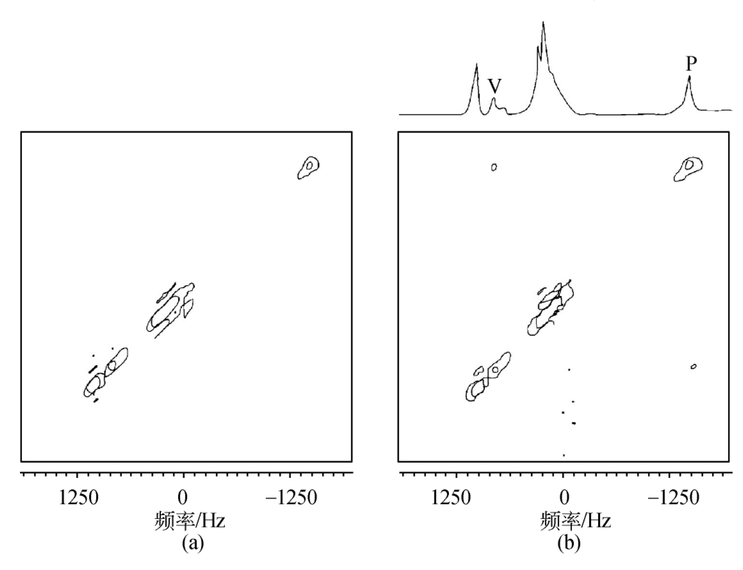


图 6.45　50:50 Vectra/PET 共混物退火前（a）和退火后（b）的二维旋转驱动 ^{13}C 自旋扩散谱

在（b）图上方显示了该共混物的一维 ^{13}C CP/MAS 谱图，图中标示了 PET 的脂肪族碳的共振峰（P）和 Vectra 的季碳共振峰（V）[39]

旋转驱动的^{13}C自旋扩散（rotor-driven ^{13}C spin diffusion）实验，使得自然丰度的^{13}C自旋扩散速率提高了几个数量级，从而使得自然丰度下的^{13}C自旋扩散实验能够顺利进行。在这个实验中，发生自旋扩散的两种核自旋间的共振频率差应为旋转频率的整数倍。图6.45为50:50 Vectra/PET共混物（Vectra为对羟基苯甲酸-对羟基萘甲酸共聚物）在退火前后的二维旋转驱动^{13}C自旋扩散谱。退火前共混物中PET的脂肪族碳和Vectra的季碳间并没有出现交叉峰［图6.45（a）］，而将样品在310℃退火10min后出现了交叉峰［图6.45（b）］，说明退火后的共混物中Vectra和PET实现了分子水平上的相容。

单就自旋扩散技术本身来说，在表征多相聚合物体系的相区尺度、形貌等方面，它并不比其他直接成像技术（如TEM、SAXS等）强，但是在一些特殊条件下，比如电子密度差异缺乏、染色不方便等，使得直接成像技术不能发挥作用时，自旋扩散技术就显示出了其独特的优越性。自旋扩散不需要像中子散射一样进行氘代处理，也不需要电子密度的差异。所以，自旋扩散技术是对以往类似技术的一个强有力的补充[40]。

6.4.7　聚合物/无机纳米复合材料的NMR研究

聚合物/无机纳米复合材料，同时集无机氧化物与聚合物的优点于一身，具有常规聚合物复合材料所没有的结构、形态以及更优异的性能。在聚合物纳米复合材料体系中，依此增加纳米组分的空间维度和对于成分的精确控制，可以提高或者改变目标复合物的性能（见图6.46），为新型复合材料的合成及材料改性提供了新途径，受到材料界和产业界的普遍关注，成为当今材料科学的前沿研究领域。

在这样的体系当中，从分子水平上阐明纳米复合材料的微观结构及有机/无机界面性质，高分子在纳米受限空间的链构象、取向、缠结、玻璃化转变、结晶和相结构行为，进而研究其对材料性能的影响，对于工业应用及基础理论研究有着重要意义。对于这些问题的研究，近年来高速发展的固体NMR技术有着不可或缺的地位。

基于黏土高度各向异性的片层状结构，很少的用量就可以极大地提高高分子的性能，使得黏土高分子复合物体系成为当前材料研究的热点之一。然而，其微观机制却一直不是非常清楚。由于黏土本身含有少量铁磁性杂质，使得NMR在这个领域的研究遇到很多困难。但是国内外仍然有很多相关工作在开展。孙平川等对其制备的新型聚合物/无机纳米复合材料，应用NMR技术深入地研究了其形成机理。不同的纳米结构对应的NMR谱变化非常明显（见图6.47）[41]。对于这类纳米材料形成的微观机理，目前的推测是聚合物的端基与蒙脱土表面形成了氢

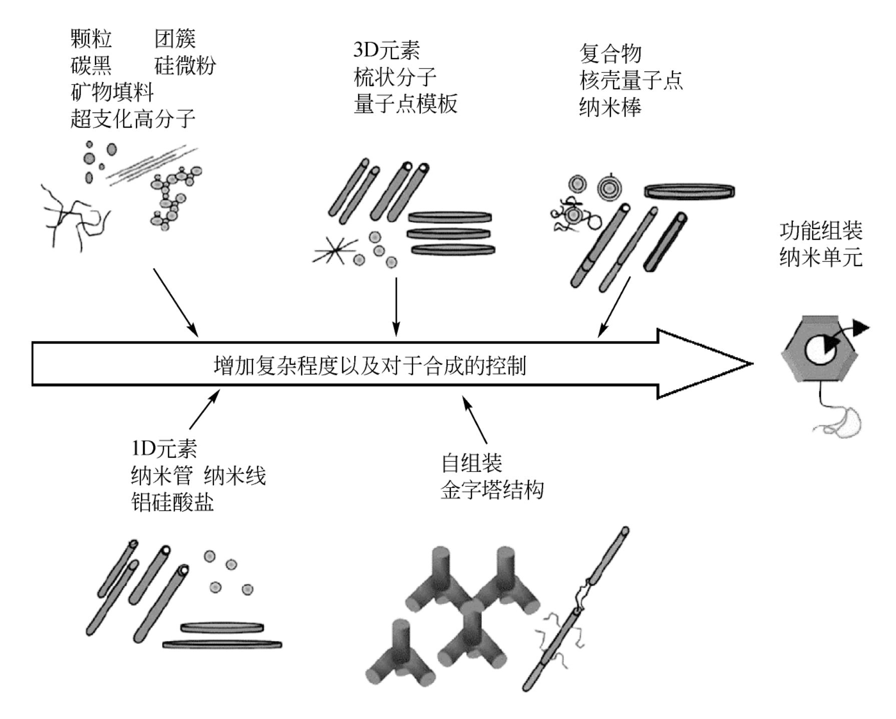


图 6.46　按照填充粒子维度分类的聚合物纳米复合材料体系

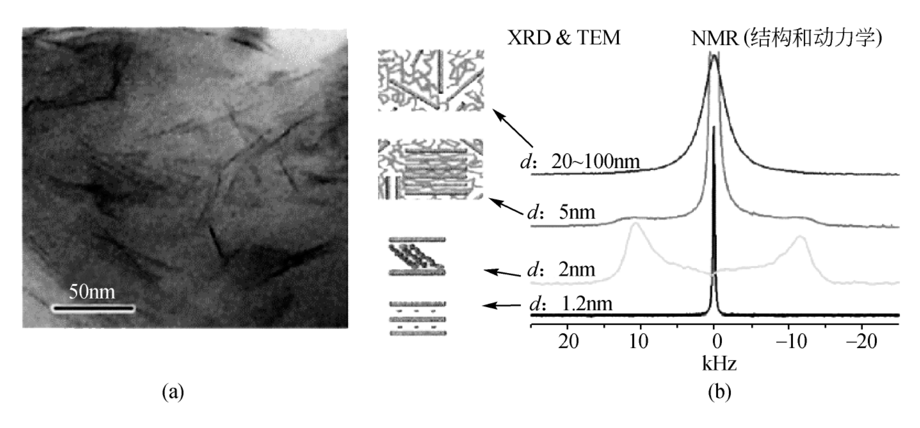


图 6.47　（a）聚丁二烯/蒙脱土剥离型纳米复合材料的 TEM 图；（b）不同纳米结构的 ^{2}H NMR 谱，显示 ^{2}H NMR 可用于纳米结构的检测

键，但至今仍然没有直接的实验证据，该课题组新发展的二维 NMR 新技术有望用于精确测定有机 – 无机界面上的氢键相互作用是否存在，从而阐明这类纳米材料的形成机理，进而获得制备新型聚合物/蒙脱土纳米复合材料的新途径。

6.5　固体^{1}H 核磁共振及应用

固体核磁共振是表征本体高分子结构和动力学的强有力的工具。特别是基于偶极-偶极相互作用的固体核磁共振实验可以反映 0.5 ~1.0 nm 尺度上的相互作用[42]。因此固体核磁共振是在分子水平上探测链间互穿局部信息的理想技术。在很多核中，^{13}C 因其优异的分辨率而被广泛应用。在一个组分是氘代链的高分子共混物体系中使用分子间交叉极化可以探测两种不同链间的均匀混合，该方法被成功地应用于表征共混物链间相容性[40,43]。然而该方法对于体系组分间化学位移不可区分或质子自旋松弛时间接近的情况则无能为力[44]。而且，相比于^{1}H NMR 的方法，因为^{13}C 天然丰度很小（1.1%），导致固体^{13}C 核磁共振需要更长的实验时间和更大的样品量。在固体^{1}H 核磁共振中，强^{1}H-^{1}H 的偶极-偶极相互作用掩盖了很多微弱但极其重要的相互作用，故而限制了固体^{1}H 核磁共振的应用。然而^{1}H 很高的天然丰度（99.9%）使得固体^{1}H 核磁共振灵敏度很高，所以相比^{13}C 核磁共振而言，固体^{1}H 核磁共振仍然是极具吸引力的选择[42,45]。

6.5.1　高速魔角旋转下偶极滤波方法的原理

在 NMR 谱图中，二次矩决定了质子信号线宽，线宽越窄，对应的谱图分辨率就越高[42,46]：

$$M_2 = \frac{3}{5}\hbar^2\gamma^4 I(I+1)\sum_j r_{ij}^{-6} \tag{6.26}$$

式中：γ 为磁旋比；对质子而言，$I = 1/2$；r_{ij}为第 i 和第 j 个质子之间的距离。

基于式（6.26），通过 3 个步骤，人为地修饰^{1}H 核在固体状态下的磁环境，使体系中可以产生某种人为的差异，并借助这种差异，表征希望的物理量。下面，以 50∶50 的 PS-H/PS-D 同位素共混物为例来说明该方法（如图 6.48 所示[32]）。该方法分为以下三个重要的步骤：

（1）按照一定比例（通常是 50∶50，质量比）混合普通高分子和氘代高分子，当氢核与氘核在 0.5 nm 尺度下很好地混合后[47]，质子之间的强偶极-偶极相互作用将会极大地降低[48]，相应的 M_2 将减少，使得对应的线宽窄化到 25 kHz 之内。这一效应称为氘核导致的偶极稀释（deuterium induced ^{1}H dipolar dilution）。

（2）25 kHz 的快速魔角旋转被用以进一步窄化上述稀释了的氢核之间的偶极-偶极相互作用（转速的影响见图 6.49）。

（3）使用偶极过滤脉冲序列[41,49]压制不在均匀混合区域、没有被氘核稀释的强的氢核之间的偶极-偶极相互作用（脉冲序列参见图 6.41）。

在上述三重作用下，能够和氘代链均匀混合的氢链上的质子信号被分离出

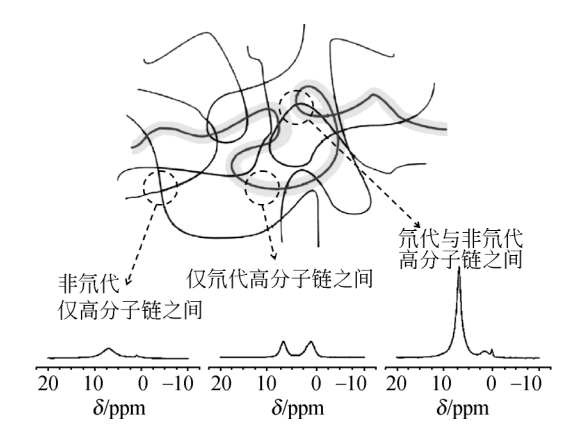


图 6.48　探测玻璃态高分子链间互穿区域的 NMR 方法示意图[32]

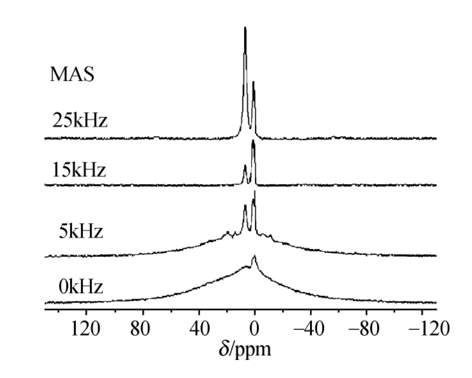


图 6.49　从 4.40g· dL^{-1} 苯溶液中冷冻干燥出来的 50∶50 PS-H/PS-D 共混物的 ^{1}H 偶极滤波 NMR 谱图与 MAS 转速的关系

MAS 转速标示于图中。MAS = 0 时的谱图中 0 ppm 处的小尖峰为 PS-D 样品中主链上残留质子的信号

来，分离出来的质子信号就成为一种独特的探针，可以在分子水平上灵敏地表征不同高分子共混物中链与链之间空间接近的信息。高分子链间邻近度是一个极为简单却非常重要的参数，例如在高分子均聚物中，高分子链与链之间邻近与否，反映了体系链互穿、缠结的行为；在共混物中异种链间的邻近与否，反映了不同高分子链的相容性；在高分子/无机化合物复合体系中，高分子链和无机界面的邻近程度反映了体系协同性的大小，这直接关系到复合物最终的材料性能。

图 6.50 给出的是由苯溶液中冷冻抽干的 50∶50 PS-H/PS-D 共混物的 ^{1}H 偶极滤波 MAS NMR 谱图的制备浓度依赖性。在图 6.50（a）中，7 ppm 处的芳环质子的峰强度随着样品的制备浓度增加而增加。这明确表明随着制备浓度的增加，

氢链和氘链互相靠近，增加了氘核导致的偶极稀释效应。由于氘核导致的偶极稀释效应只会在0.5 nm尺度之内（^1H-^1H偶极-偶极相互作用的特征距离）、链均匀混合的时候发生，因此，分离出来的信号就是链段在0.5 nm尺度之内均匀混合的直接证据。

与芳环信号相比，1.5 ppm处的主链信号随着样品制备浓度的变化改变很小。研究表明，信号随着PS-D含量的增加而呈线性增加[32]。换句话说，体系1.5 ppm处的信号完全来源于PS-D中的残留质子。通过对于NMR自旋扩散实验数据的高斯相关模型模拟，Karasz等[50]发现溶液铸膜的PS-d5/PS-d3共混物中的相关长度为0.5～0.6 nm。因为芳环对于主链烷基的空间位阻效应[51]，PS-D链没有机会在可以导致偶极稀释效应的有效距离之内接近主链烷基质子。这就是为什么主链上的信号没有办法被分离出来的原因。在VanderHart等的工作中[47]，他们发现PS的芳环质子对于周围质子给予的偶极-偶极相互作用的环境很敏感，而主链质子对此却不敏感。由苯溶液铸膜所得的50∶50 PS-H/PS-D共混物薄膜在7 ppm处给出了最强的信号峰，将此设定为完全互穿的样品。很明显，25 kHz魔角转速下固体核磁共振氢谱可以选择性地分离出0.5 nm尺度范围内接近氘链的氢链质子信号。选择性分离出来的信号可以作为表征链间互穿的灵敏探针。前人使用分子间交叉极化固体核磁共振碳谱的工作结果表明氘代样中残留的质子会严重影响碳谱的实验结果[52]；而同样残留质子量的氘链却不会影响氢谱得到的结果[47]。这是因为在偶极滤波强度$N_{cycle}=8$时，PS-D中残余质子对信号的贡献小于3 %。

图6.50（b）给出了苯环质子信号积分和［η］c的关系图。特性黏数和浓度的乘积反映了溶液中链互穿的程度[53, 54]。由图中可见，随着制备溶液浓度的增加，在亚浓溶液区域，质子信号增加缓慢，而在临界交叠浓度c^*（$=4[\eta]c$）之上则急剧增加。在关于冷冻抽干的溶液中得到的玻璃态高分子链之间互穿程度的表征及其对应转变的早期工作中，无辐射能量转移（NET）荧光光谱和固体核磁共振碳谱[55-58]所得结论中仍然存在很多争论。固体^1H NMR所得结果清晰地表明：一方面冷冻抽干可以部分保留溶液中链互穿的程度，这和无辐射能量转移荧光光谱测得的结果一致[55]。另一方面，即便初始制备溶液的浓度比临界交叠浓度c^*稀10倍，仍然会有部分的链在冷冻抽干的过程中发生互穿。该过程当中造成的部分互穿也是自旋扩散相固体^{13}C NMR[57, 58]不能成功表征冷冻抽干后链互穿程度在玻璃态高分子中保留的原因。氢链和氘链线团之间很大的表面积效应和氘代样中残留质子是固体^{13}C NMR不能在该问题中成功应用的另外两个原因。从固体核磁共振氢谱所得到的曲线在［η］$c>4$时急剧增加，这和对应的黏度和［η］c的曲线形状一致[53]。这表明，在高溶液浓度区域表征玻璃态高分子中链互穿的情

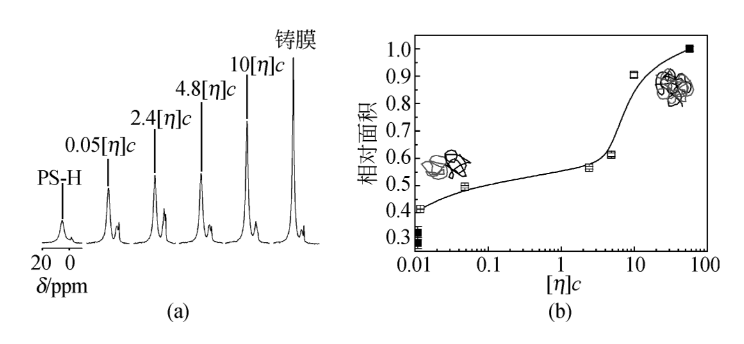


图 6.50　（a）50∶50 PS-H/PS-D 共混物的[1]H 偶极滤波 MAS NMR 谱图的制备溶液浓度依赖性（N_{cycle} = 8，MAS = 25 kHz）。图中给出了纯 PS-H、从 0.05 [η]c，2.4 [η]c，4.8 [η]c，10 [η]c 中冷抽出的50∶50 PS-H/PS-D 以及溶液铸膜样品的谱图。溶液铸膜样品被认为是完全互穿的样品。（b）为 7 ppm 处苯环峰的积分面积对制备浓度的关系曲线。溶液铸膜样品的强度约化为 1。自下而上三个黑色方块的点分别对应 PS-H、物理无互穿的 PS-H/PS-D 以及溶液铸膜的样品

况时，我们的方法有着和溶液流变实验相似的灵敏度。而从无辐射能量转移荧光光谱得到的曲线中，在 [η]c >3 时曲线走平。Morawetz 等将转折点出现在 [η]c =3，且之后信号走平这一实验结果归结为在此浓度之上链进一步互穿导致更高缠结程度将遇到更大的阻力。高分子链段间接触的势能有利于相对小的链互穿，而对于严重互穿的情形，两条链之间构象依赖性减少了这些状态的统计概率，导致了增加缠结的熵阻力[55]。

6.5.2　重新认识缠结

高分子链的缠结（entanglement）是聚合物凝聚态的重要特征之一。它对玻璃态、橡胶态及黏流态的聚合物的各种性质有着重要的影响[59-71]，是理解高分子熔体和溶液流动行为的基础[72]。

早期的理论为了描述其缠结与橡胶弹性网络的相似之处，将其视为静态的物理交联点[59]。现代缠结理论认为：链的布朗运动使其可以互相滑过，但是却不能互相穿透[61, 73]。也有文献认为，在拓扑缠结 [图 6.51（a）] 之外还有一种由于链段相互接近而形成的 van der Waals 缠结 [图 6.51（b）][74]。

然而，从实验上却很难直接观测到玻璃态下缠结这个复杂的拓扑结构。该问题之所以很困难，是因为在玻璃态的同种链中，不管它们缠结与否，在很多物理化学性能上都没有显著性差异。如何在其中引入差异，是解决该问题的关键。

前人在用固体核磁共振表征缠结方面做过很多工作，主要表现在以下几个方面：

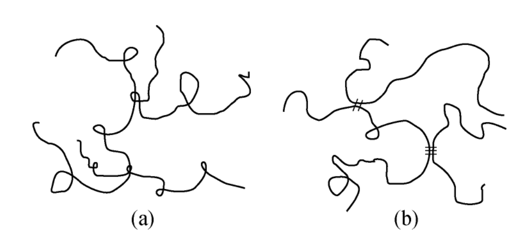


图 6.51　(a) 拓扑缠结；(b) van der Waals 缠结[74]

(1) 对于橡胶态高分子，人们通过测定高分子的自旋－自旋弛豫时间 (T_2) 来研究其缠结[75,76]。在固体高分子中，^{1}H-^{1}H 偶极-偶极相互作用是最主要的相互作用，它决定着^{1}H 自旋－自旋弛豫时间 T_2。当把这种高分子加热到 T_g 以上时，由于分子运动加快，T_2 加大。但因存在拓扑限制，分子运动不可能无限加速，当运动速度达到某个上限时，T_2 对温度的曲线将达到一个平台，这个平台温度记为 T_2^ρ。高分子交联密度 ρ_c 越高，T_2^ρ 就越小，即满足关系式：$T_2^\rho \propto \rho_c^{-1}$。这样就可以得到链缠结程度的信息。

(2) 对于在玻璃态附近的高分子，主要是通过二维交换^{2}H NMR 测定分子的平均相关时间，然后将分子运动与缠结关联起来[77]。

(3) 对于处在玻璃态之下的高分子，人们利用分子间交叉极化以及偶极散相技术来探测高分子链的相容程度，并由此成功地表征了高分子共混物的相容性[77,78]。实验在一种组分被氘代化的高分子二元共混物中展开，首先利用交叉极化技术，将距离在 1 nm 之内的氢链上^{1}H 核的磁化传递到氘链上的^{13}C 核，然后再引入偶极散相，将那些与^{1}H 直接相连的^{13}C 核（氢链上的^{13}C）的信号滤去。这样，经过一定的偶极散相时间，谱图中就只剩下那些与氢链足够接近（<1 nm）的氘链上^{13}C 核的信号。这种方法只能给出定性的结果，且受氘代样中残留质子的影响大[58]。与固体^{1}H NMR 相比，由于^{13}C 的低自然丰度导致的低灵敏度，^{13}C NMR 需要更长的实验时间以及更多的样品量。

众所周知，分子质量低于临界缠结分子质量 (M_c) 的聚合物，在黏弹性实验中不出现橡胶平台，分子链间没有拓扑缠结，这样的聚合物没有力学强度[60]。聚苯乙烯的临界缠结分子质量约 30 000 g·mol^{-1}[59]，在这一分子质量上下分别准备溶液铸膜的样品，并用固体^{1}H NMR 方法探测链间的邻近度。在制样的过程中，发现分子质量低于 M_c 时，样品膜很脆；而分子质量高于 M_c 的样品，则是有韧性的薄膜。固体^{1}H NMR 谱的结果表明，分子质量低于 M_c 的样品的信号虽然比分子质量高的样品略有降低，但是没有本质上的区别（见图 6.52），这证明即使分子质量低于 M_c，高分子本体样品中链依然邻近，且链间距离在 0.5 nm 范

围之内，这样近程的接触可以形成 van der Waals 作用。但是，不应该把链的这种接触称为“van der Waals 缠结”。

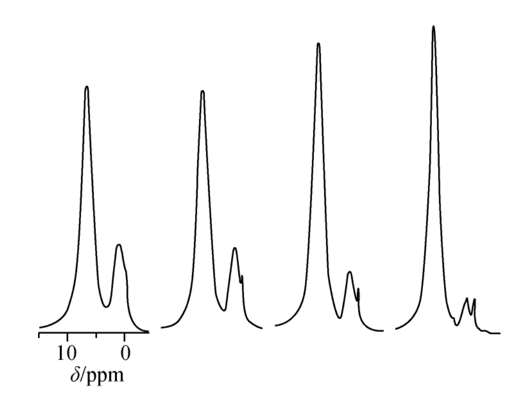


图 6.52　不同分子质量的 50:50 PS-H/PS-D 同位素共混物的固体 ^{1}H NMR 谱图

样品由溶液铸膜所得，分子质量由左至右依次为 6 000 g · mol^{-1}，15 000 g · mol^{-1}、60 000 g · mol^{-1} 和 1000 000 g · mol^{-1}[79]

6.5.3　固体氢谱表征相容性

高分子共混物在高分子工业中有着重要的经济地位。这些材料的物理化学性质不仅仅依赖于高分子的组成，更重要的是依赖于其相容的程度[80-83]。过去的几十年中，高分子相容性的研究得到了很高的重视[84-87]。人们发现，不同尺度上链的空间邻近的信息会揭示相容性的好坏，这对最终产品的宏观性能有着深远的影响。研究高分子共混物中链的相容性所用的表征手段包括差示扫描量热仪、透射电子显微镜、动态力学分析仪（DMA）、无辐射能量转移荧光光谱和小角 X 射线散射等[60, 80, 88, 89]。然而这些技术并不能直接用来检测多组分高分子共混物中不同区域的独立结构。固体核磁共振是另一种强有力的传统的研究高分子共混物的结构和动力学的技术[36, 40, 42, 83, 90-92]，这一技术对于局部化学环境的敏感使其能够提供关于高分子微结构的有用信息[93]。此外，它也可用于探测动力学的不均匀性，检测形态的改变。通过测量高分子共混物中质子自旋扩散的时间尺度，可以得到几个纳米到几百纳米的相尺度以及不同微区之间的界面信息[92, 94-96]。特别是基于偶极-偶极相互作用的固体核磁共振反映了 0.5 ~ 1.0 nm[42] 尺度上的短程分子相互作用，提供了一个探测高分子链在分子尺度上相互接近，或者说，相容的理想技术。

在过去的几十年里，已经发展了很多固体核磁共振技术用来在 0.5 ~ 100 nm 的尺度上表征高分子共混物的相容性[40, 42]。固体 ^{13}C NMR 因其优异的分辨率被

广泛使用[40, 44]。在含有氘代组分的某种高分子共混物中使用分子间交叉极化用以研究两条链的均匀混合，被成功用在表征具有可区分的化学位移的不同高分子的相容性[44, 97]。然而，这一方法对于那些高分子共混物中两个组分的化学位移或者质子自旋时间不能很好被区分的情况则无能为力[40]。常用于表征高分子共混物相容性的固体^{1}H NMR 方法是弛豫时间的测定，^{1}H 弛豫时间的测量是在 20 ~ 50 nm（T_1）和 2 ~ 5 nm（$T_{1\rho}$）尺度上估测高分子共混物相畴大小和链间相容性的传统方法[91, 98-100]。然而，质子间强的自旋扩散限制了该方法在 0. 5 nm 这种小尺度的应用，同时，该方法也很难用于质子自旋弛豫时间差别不大的多组分体系。由 Clauss 等[94]发展起来的化学位移滤波技术（chemical- shift filter）也被用在测定全刚性组分且化学位移明显不同的高分子共混物体系的相容性上。为了测定具有特定位点分辨率的高分子共混物中链的相容性和相分离，也可以使用二维魔角旋转核磁共振技术。二维宽线分离[42]和最近发展起来的基于^{1}H-^{13}C 交叉极化的多交换去偶（multiple alternating depolarization，MAD）[101]试验都是研究多组分高分子体系相容性的强有力的工具。然而交叉极化过程当中强的质子自旋扩散阻碍了 0. 5 nm 这样的短程链间邻近相互作用的探测。最近发展的异核相关自旋扩散谱（HETCOR）使用了无窗口的同向混合脉冲（windowless isotropic mixing，WIM48）之后可以压制交叉极化过程当中的质子自旋扩散，提供了一个可以得到 0. 5 nm 之内短程链间邻近相互作用的新方法，但是，这些方法仍然非常耗时且试验条件苛刻（对于脉冲调试要求极高）[102, 103]。基于 CRAMPS（combined rotation and multiple pulse spectroscopy）的 2D ^{1}H-^{1}H 自旋交换试验，近年来也引起了广泛关注[104]，该方法已被用于高分子间配合物相容性的研究。然而，该方法需要不同组分具有可以区分的^{1}H 化学位移。因此，发展一个简单有效的^{1}H NMR 试验方法，在 0. 5 nm 尺度上探测链间相容性仍然是一个挑战，对于不同组分没有可以明显区分的化学位移的高分子共混物的体系，尤其如此。

在众多高分子共混物当中，聚苯乙烯（polystyrene）/聚苯醚（2,6- dimethyl- 1，4- phenylene oxide）（PS/PPO）体系因 PS 和 PPO 之间极好的相容性已经被广泛地研究。许多不同的方法，例如小角中子散射（SANS）[105, 106]、NMR[50, 92, 97, 101, 107-109]、红外[110, 111]、广角 X 射线衍射（WAXS）[112]、差示扫描量热法[113, 114]、流变[115, 116]等，都被用以提供不同长度尺度下的结构信息。现有的证据表明，PS/PPO 共混物在所有比例和很大的分子质量范围之内都是相容的[117, 118]。然而在此共混物中也发现了结构的涨落[92, 108]。有些人认为相容性源于 PS 的苯环和 PPO 的亚苯基之间的强相互作用[108, 110, 111]；另外有些人认为 PS 和 PPO 共混物相容的驱动力是 PPO 上缺电子的甲基和 PS 的 π 轨道之间形成的 π 氢键[109]。到目前为止，尚没有在分子水平上熔融共混过程中相容驱动力的直接

证据的报道。在所有的方法中，固体核磁共振已经为弄清楚共混物中链的相容性给出了很多信息。Stejskal 等[97]在氘代 PS 和普通 PPO 的共混物体系中使用分子间交叉极化研究了这两个组分均匀混合的信息。Karasz 等[50, 107, 119]使用二维碳氢相关核磁共振阐明了 PPO 和 PS/PPO 共混物的结构。为了增加位点的分辨率，Schmidt-Rohr 等[101]使用了通过^{1}H 自旋扩散交换的二维^{13}C-^{13}C NMR。液体核磁共振[109]也被用于 PS/PPO 共混物：试验通过使用与 PS、PPO 重复单元结构相似的小分子来进行，其结果认为主要的相互作用存在于 PPO 的甲基质子和 PS 的 π 轨道之间。然而，VanderHart 等通过多脉冲技术下的质子自旋扩散试验所得到的结果，质疑了这一假设的可靠性[92]。通过^{13}C 自旋扩散，Feng 等[108]提出 PS 和 PPO 苯环之间存在很强的 π-π 电子共轭相互作用，同时 PPO 的苯环驱动了 PS 苯环的协同运动。因此，鉴于上述诸多争论，关于链间相容性的长度尺度和相容驱动力的很多细节信息还有待于进一步阐明。

在图 6.53 中比较了 PPO、氘代 PS、物理混合的 50:50 PS-D/PPO 以及溶液铸膜的 50:50 PS-D/PPO 在 $N_{cycle}=8$ 时的^{1}H MAS NMR 偶极滤波谱图。可以看到，对于物理混合的 50:50 PS-D/PPO，信号强度只是 PPO 和 PS-D 信号强度的线形叠加。而对于溶液铸膜的 50:50 PS-D/PPO，芳环质子和烷基质子信号强度同时都有大幅度的增加。另一点值得注意的是，其中芳环质子信号的增加大过烷基质子信号的增加 。

图 6.54 给出了 N_{cycle}值为 4 和 8 时的 PPO，PS-D，25:75、50:50、75:25 PS-D/PPO 共混物的^{1}H MAS NMR 偶极滤波谱图。从图 6.54 可以清楚地看出通过高速魔角旋转和氘代偶极稀释效应[32]可以获得高分辨的固体核磁共振氢谱。这为在 0.5 nm 尺度下探测高分子共混物分子间相互作用提供了又一种简单可行的方法，通过该方法可以观察不同基团分离出来的^{1}H NMR 信号。

首先，可以通过比较烷基和芳环峰的强度来确定链间相互作用。对于图 6.54 中纯 PPO 的谱图，可以看到烷基质子信号强度大过芳环质子，这是由于其化学结构中烷基质子的数量大于芳环质子。对于 PS-D，残余烷基质子和芳环质子数量接近相等。然而，在共混物 PS-D/PPO 中，芳环质子的信号变得比烷基质子强了。这表明氘代偶极稀释效应对于 PPO 芳环的作用大于对于 PPO 烷基的作用。由于氘代偶极稀释效应强烈依赖于氘链和氢链之间的距离，可以得出这样的结论：PS-D 和 PPO 芳环之间的距离小于 PS-D 与 PPO 烷基侧基的距离。

谱图由 PPO 的质量归一化，对应的纯 PS-D 谱图由 PS-D 质量归一化以说明其中残余质子对结果的影响。其次，可以通过比较烷基和芳环的化学位移来判断链间的相互作用。图 6.54（b）中给出了甲苯溶液铸膜的 PS-D/PPO 共混物，这一方法可以保证得到相容的 PS-D/PPO 共混物[108, 114]。可以看到随着 PS-D 含量

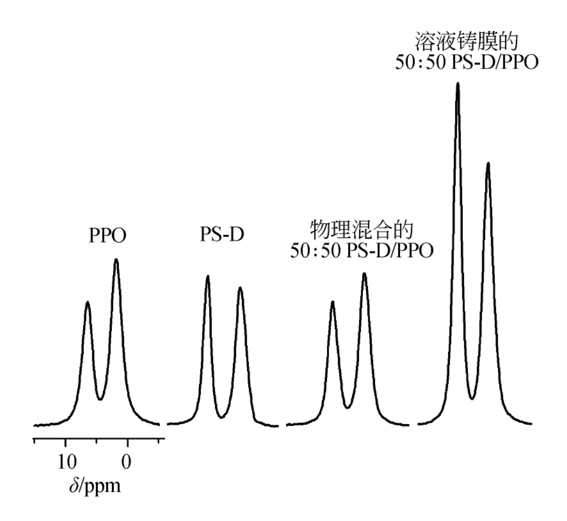


图 6.53 PPO、PS-D、物理混合的 50:50 PS-D/PPO 以及溶液铸膜的 50:50 PS-D/PPO 的 ^{1}H MAS NMR 偶极滤波谱图[35]

所有谱图都是在室温下测定，选用 N_{cycle} = 8 的 12 脉冲偶极滤波，魔角转速 25 kHz。信号强度用转子中总的样品质量归一化

的增加，信号急剧增加。随着 PS-D 比例的增加，芳环峰的位置从 6.4 ppm 移动到 7.0 ppm。这一结果清晰地表明 PPO 和 PS-D 苯环之间有强相互作用，同时这也和上段的讨论结果一致。

通过对小分子的 PS 和 PPO 重复单元结构相似物的液体核磁共振研究[109]，有人认为共混物中主要的相互作用存在于 PPO 甲基质子和 PS 的 π 轨道之间。然而，VanderHart 对此假设提出了质疑[92]。通过 ^{13}C 自旋松弛测定，Feng 等提出[108]：PS 和 PPO 芳环之间有很强的 π-π 电子共轭相互作用，进而 PPO 的芳环驱动了 PS 的芳环与之协同运动。其结果表明，PPO 甲基质子和 PS 芳环 π 轨道之间的相互作用存在，但却不是主要的。

有趣的是在 PS-D/PPO 共混物中，芳环和烷基质子信号都可以被分离出来；这和在 6.5.1 节 PS-H/PS-D 共混物中看到的情形有所不同[32]，在那个体系当中，只有芳环的信号可以被分离出来。基于前面关于 PS-D/PPO 共混物的讨论，将 PS-H/PS-D 和 PS-D/PPO 这两个共混物之间的不同，归属于其体系之中链间相互作用的差异。曾经有人依据自旋扩散的试验数据使用 Gauss 相关模型对 PS-d5/PS-d3 共混物进行了模拟[50]，结果发现两种链之间的相关长度为 0.5 ~ 0.6nm。在 6.5.1 节有关 PS-H/PS-D 共混物的介绍中，观察到 PS-H 的苯环质子可以被 PS-D 分离出来而烷基质子却不行，其归因于芳环侧基对于烷基主链质子的空间位阻效应[47, 51]：由于 PS-H 链上芳环这样大的侧基的影响，氘链没有机会在

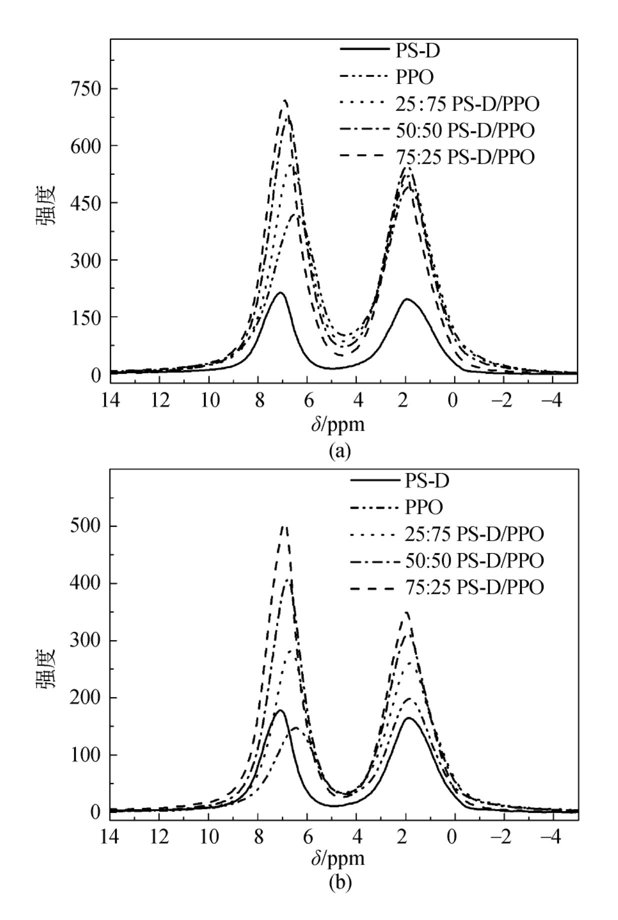


图 6.54　PPO，PS-D，25:75、50:50、75:25 PS-D/PPO 共混物的 ^{1}H MAS NMR 偶极滤波谱图

（a）$N_{cycle}=4$；（b）$N_{cycle}=8$

0.5 nm这样的近距离上接近 PS-H 的主链上的烷基质子，进而氘代偶极稀释效应就对主链上的烷基质子不起作用。而另一方面，对于 PS-D/PPO 共混物，PPO 的芳环之间是接近互相垂直的[119]，因此 PS-D 有机会同时接近 PPO 的芳环质子和烷基质子[112]，所以 PPO 的芳环质子和烷基质子可以同时被 PS-D 链分离出来。PPO、PS 及其共混物的构象示意图如图 6.55 所示。有报道表明，在 PS/PPO 的邻近格点中 PPO 和 PS 链段之间的最短距离是 0.33 nm[107]，PPO/PS-d3 共混物中的相关长度为 0.4 nm[50]。因此，PPO/PS 的相关长度比 PS-d3/PS-d5（0.5～0.6 nm）的相关长度短。更短的相关长度意味着氘代 PS 链更倾向于靠近 PPO，而非 PS-H。同时这也是为什么我们在 PS-D/PPO 和 PS-H/PS-D 这两个同位素共混物体系中观察到两个不同的氘代偶极稀释效应作用的原因。

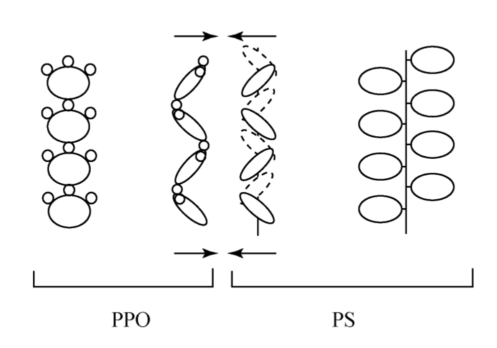


图 6.55　PPO、PS 及其共混物的构象示意图[112]
在共混物中，PS 的侧基将与 PPO 的主链芳环相互作用，以形成更加紧密的堆积

高分子共混物是否相容通常用是否具有单一 T_g 和产品是否透明来判断。尽管这些判据很实用，却只能给出一个大于 10 nm 尺度上均匀性的判断[80]。如图 6.56 所示，使用 DSC 来表征在等质量的 PS-D 和 PPO 物理混合物中链的均匀性，该物理混合物经历了以 20 ℃· min^{-1}速率从 50 ℃到 250 ℃并在 250 ℃保持10 min 的热历史（该热历史模拟了一个简单的熔融共混过程，样品名记为 Blend-250）。Blend-250 在 DSC 曲线上显示了一个很宽的不易分辨的玻璃化转变温度(118 ℃)。同样比例溶液铸膜的 PS-D/PPO 共混物的 T_g 为 146 ℃（DSC 谱图未在本书中给出)，与文献中的结果一致[113, 114]。这两个样品之间 T_g 的差别应该源于相容的程度。在 Blend-250 中链段的相容仅发生在 PS-D 和 PPO 粉末的界面区域，而在溶液铸膜的样品中则达到了分子水平上的均匀相容。单一的玻璃化转变温度表明这些共混物（甚至 Blend-250）都是很好地相容的。不过，在熔融过程中 PS-D 和 PPO 之间相容的驱动力却不得而知。

为了研究熔融共混过程中相互作用的基团，在分子水平上理解相容的驱动力，^{1}H 偶极滤波核磁共振被用来进一步研究下面这些具有不同热历史的样品：以 20℃· min^{-1}速率从 50℃加热到目标温度（70℃，145℃，250℃），在目标温度下保持 10 min，最后以 20℃· min^{-1}速率回到室温，样品分别简称为 Blend-70，Blend-145 和 Blend-250。结果如图 6.57 所示。有趣的是，样品 Blend-20（室温)、Blend-70 和 Blend-145 的谱图相比之下没有特别的变化，这些样品中陈化的温度都在 PPO 的玻璃化转变温度之下。

在 Blend-250 的谱图中，芳环和烷基质子的信号同时急剧增加。这表明只有在两个组分的高分子链都获得了足够的链段运动性之后，界面上的相容才会发生。这也表明，在一个组分的玻璃化转变温度之下共混样品所得的产物并不会比在室温下的物理混合相容得更好（两个组分的玻璃化转变温度都在室温以上）。

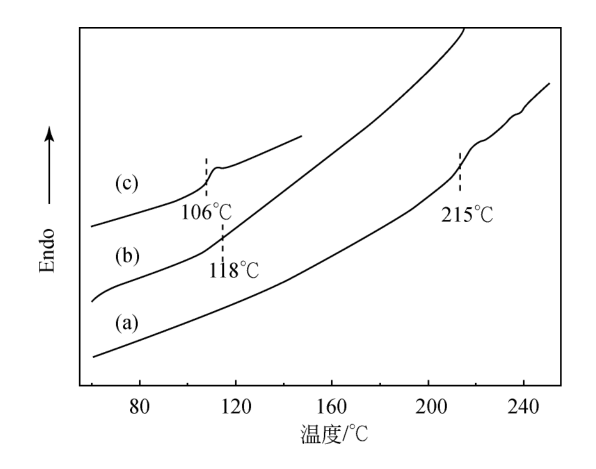


图 6.56　DSC 扫描曲线（第二次扫描）

（a）PPO；（b）等质量比的 PS-D 和 PPO 的物理混合物；（c）PS-D。在经历了一个以 20℃ · min^{-1} 速率从 50℃ 到 250℃ 并在 250℃ 保持了 10 min 的热历史之后，PS-D 和 PPO 的物理混合物在 DSC 上表现为一个单一的 T_g（118℃）

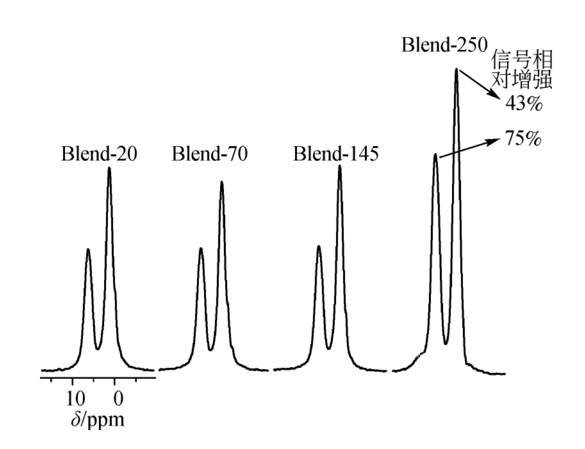


图 6.57　室温下 25kHz 转速时 N_{cycle} = 8 的 12 脉冲偶极滤波作用下 Blend-20、Blend-70、Blend-145 以及 Blend-250 的 ^{1}H NMR 谱图

粉末界面上高分子链的协同扩散发生在组分的玻璃化转变温度之上[120-122]。与 Blend-20 中对应信号的积分数据相比，Blend-250 芳环质子信号增加了 75%，烷基质子信号增加了 43 %。该结果半定量地表明在陈化过程中 PPO 的芳环质子和 PS-D 之间的相互作用强于 PPO 烷基质子和 PS-D 之间的相互作用。另一方面也说明 PS 芳环和 PPO 芳环之间的相互作用是界面扩散过程中发生相容的主要驱

动力。这一结果与前面对溶液铸膜制得的 PS-D/PPO 共混物的讨论中所得结论非常吻合。与 Blend-20 中对应信号的积分数据相比，图 6.57 中溶液铸膜得到的 50:50 PS-D/PPO 共混物芳环信号增加了 125 %，烷基质子信号增加了 65 %。溶液铸膜样品信号强度的增加远大于 Blend-250。这一核磁共振结果直接解释了为什么 Blend-250 有比溶液铸膜得到的样品宽很多的玻璃化转变。相比于 DSC，核磁共振方法能够灵敏地在分子水平上来揭示链间相互作用和高分子共混物通过界面扩散发生均匀混合的过程。

由上述研究结果可见，该固体^{1}H NMR 方法有着很好的普适性：可以用于强的偶极-偶极相互作用和弱的偶极-偶极相互作用共存的体系中，用本章的方法将其拆分，配合导致这一差异因素的分析，即可在分子水平上说明问题。到目前为止，该方法已经被成功地应用于小分子在树脂中的吸附与分离研究[123]、硅微粉表面物理或者化学改性的微观机理的研究[124]。这一方法给出的全新视角，使得很多传统表征手段束手无策的问题得以找到新的突破口。

6.6 聚合物材料的核磁共振成像

通常的核磁共振光谱用来测定样品的化学结构，但它不能确定被激发原子核在样品中的位置。核磁共振成像（NMR imaging）是一种能记录被激发核在样品中的位置并使之成像的技术，从而给出核在空间的分布。

核磁共振成像技术关键步骤是对处于静磁场中的样品施加一线性梯度磁场。在这种环境下，被激原子核的空间记录可以完成，而核的频率则反映了它们在样品中的位置。

核磁共振成像可以比作为钢琴家的演奏，通过对钢琴发出的声波的频率分析，能够确定发出该频率的钢琴的键的位置。

核磁共振成像技术在较小的控制区域内测定共振频率与射频信号相匹配的磁核，然后将这控制区域系统地在整个样品中移动，最后得到成像。

核磁共振信号依赖于核的弛豫时间常数，受到发出信号的核的结构环境的响应。核磁共振成像可用来测定核磁共振参数的空间分布，包括自旋密度、自旋－晶格、自旋－自旋弛豫时间，因而核磁共振成像可以提供多种原位测量的数据。

6.6.1 核磁共振成像基础

在普通核磁共振光谱中，样品放在均匀的磁场 H_0 中，所有化学环境相同的核都经受着同样场强的作用，按同样的 Lamor 频率 ω_0 进动。

$$\omega_0 = \gamma H_0 \tag{6.27}$$

式中：γ 为磁旋比。在这种情况下，观察到的水的质子核磁共振谱仅呈现一条尖锐的共振峰，其特征峰宽为 0.1Hz。

与普通核磁共振光谱法不同，核磁共振成像故意将样品放在非均匀磁场中。用梯度磁场线圈对均匀磁场进行改性，以产生线性的变化的梯度磁场。其变化梯度为每厘米几高斯（$1\ G\cdot cm^{-1}=10^{-2}\ T\cdot cm^{-1}$）。这一梯度磁场使样品中不同区域线性地标记上不同的核磁共振频率，因为磁场在样品的特定区域中按已知方式进行变换，核磁共振信号的频率可以指示出共振磁核的空间位置，如图 6.58 所示。

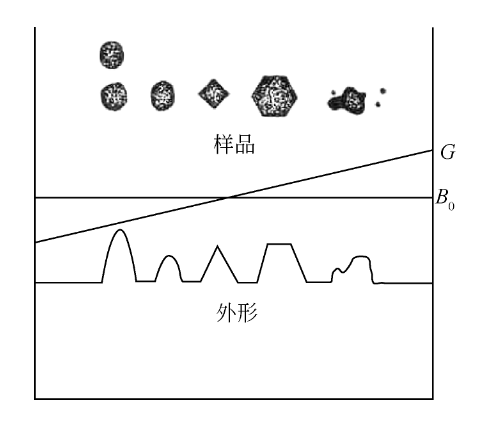


图 6.58　采用线性磁场梯度的一维核磁共振成像实验

实验得到了样品的自旋密度分布

在一维方向上，样品位置与频率的关系为

$$\Delta\omega_z = \omega_z - \omega_0 = \gamma G_z Z \tag{6.28}$$

式中：$\Delta\omega_z$ 为频率差；z 为样品的位置；磁场梯度 $G_z=\partial B_z/\partial z$。特选的频率范围很窄的射频用来激发在 z 方向相应位置的那些磁核。从 z 轴线瞩目到的 NMR 信号的强度，表示了在定轴线上共振核的数目，NMR 谱代表了自旋密度对距离的图案。一般来说，要用 9 个组分才能描述磁场梯度张量，但是在强 H_0 场中，只需考虑其中的三个组分，即 $G_\alpha=\partial B_\alpha/\partial\alpha$，这里 $\alpha=x,\ y,\ z$。

三维 NMR 图像需要一个三维的梯度磁场。从 FID 转换出的频率谱给出沿特定方向的共振自旋数目。事实上，与磁场梯度相垂直的每一个平面都具有不同的共振频率，这一频率的信号强度正比于相应平面上的核的数量。换言之，频率谱就是沿这一方向的自旋密度的投影[1]。

采用所谓的投影 - 重整（projection-reconstruction）或二维傅里叶变换技术，可以同时得到一个平面上的所有信号。将一个平面上的信号投影到一根轴上，可以得到二维成像信号，同时激发 xy 平面上所有的核，观察在线性磁场梯度存在

下得到的信号。傅里叶变换可以分离沿着梯度的频率，给出一组图像点，这就是平面信号在轴上的投影。这一过程在不同的磁场梯度方向重复许多次。当积累了足够多的投影，这一切片的二维成像就可重整出来，如图 6. 59 所示。

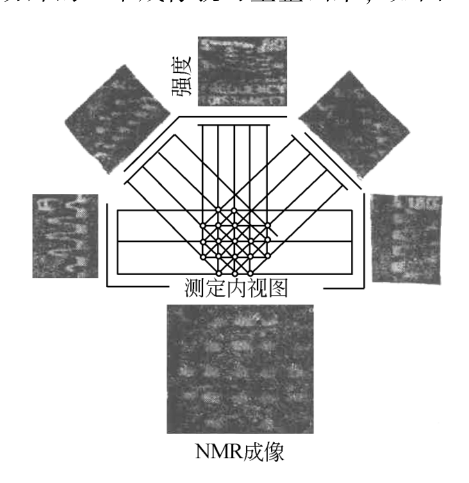


图 6. 59　投影-重整核磁共振成像法

样品放在线性的磁场梯度中，磁自旋的共振频率具有空间性。得到的各个 NMR 谱代表垂直于相应的磁场梯度方向核自旋密度的投影。图中分别从 0°，45°，90°，135°和 180°方向上试验测定的投影，从一系列投影重整得到一张二维成像[1]。

6. 6. 2　核磁共振成像在高分子材料中的应用

高聚物的核磁共振成像取决于磁核所处的环境。这些环境包括许多类型的物理及化学的影响。如果能够确立成像与这些物理及化学的影响之间的联系，那么核磁共振成像技术应用于材料研究的潜在能力将是难以估量的。核磁共振成像在高聚物研究中的应用例子有：

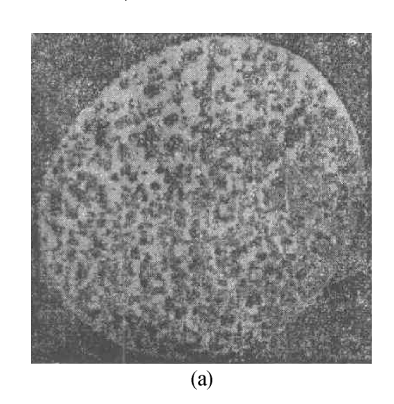
- 流体在材料中的吸收及扩散过程
- 内部缺陷及空穴的测定
- 不同材料的非均匀混合
- 研究材料间的分子作用
- 测定材料内部的梯度
- 测定结构变化的空间分布
- 从表面起的组成梯度
- 整个材料分子流动性能的变化

● 测定内部流动过程

下面将就核磁共振成像技术在测量高聚物系统内部缺陷方面的应用作一介绍。

因为核磁共振成像允许对一片高分子样品成像，当高分子内部缺陷尺寸大于该技术分辨率（目前为 >20μm）时，就可以测定该缺陷。图 6.60（a）为吸收了水分的聚氨酯泡沫塑料的核磁共振成像。图中明亮部分表示吸收了水分的孔穴，暗黑部分表示固体泡沫或无材料存在（空气）。利用边界测定规则，可以画出这些孔穴的大小分布，如图 6.60（b）所示。此外，还可以绘出一张孔穴大小对孔穴数目的统计图，这张图可以与化学发泡过程相联系，从而有助于进一步理解发泡机理，改进发泡过程[125]。

核磁共振成像可以测定制作成品内部材料的缺陷，发现亚表面层的缺陷，包括界面流动和微纹，还可以表征含有添加剂、老化产物和污染物的区域。


(a)

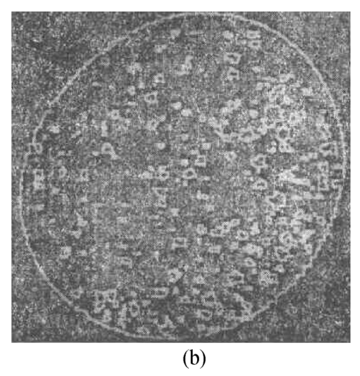

(b)

图 6.60　(a)吸收了水分的聚氨酯泡沫塑料的核磁共振成像；(b) 运用边界测定规则制得的成像

图 6.61 为挤塑成型的玻璃纤维增强尼龙棒相隔 0.5cm 的两张核磁共振成像[126]。尼龙棒在水中浸过，图中明亮部分即为水。

图中孔穴的尺寸可以与尼龙棒直径相比较得出，其中某些孔洞直径几乎达 1mm。比较两张图像，可以看出有些孔穴出现在同样的位置，说明这些孔是相连的，或者是一长圆形管状的孔洞，其长度超过了 0.5cm。

上述核磁共振成像通过电子计算机模拟放大后，得到了有一管状孔沿的尼龙棒图像，如图 6.62 所示。

孔洞的形成，可能是在挤塑过程中混入了空气，或物料未经充分塑化而流动不畅等原因引起的。整个核磁共振成像测定花了 15min。因此核磁共振成像技术有可能用来检测加工产物，提高制品质量，改进加工条件。

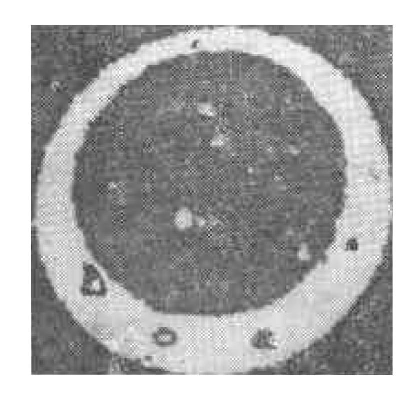
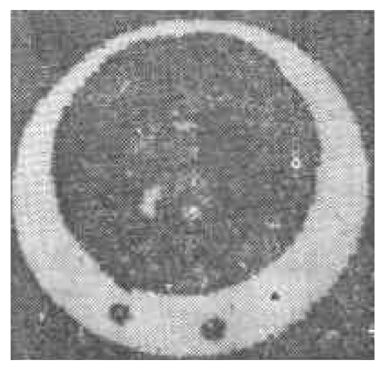



图 6. 61　同一根尼龙棒相隔 0. 5cm 的成像

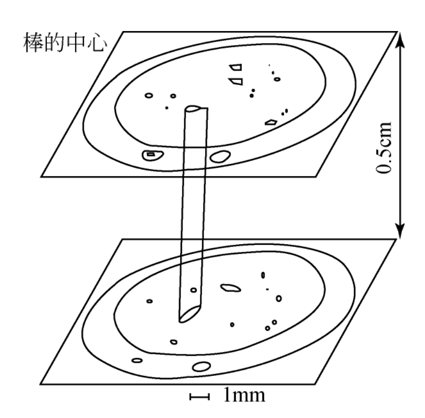


图 6. 62　根据图 6. 61 中的核磁共振成像，用电子计算机模拟放大的尼龙棒的管状空洞

参 考 文 献

[1] Koenig J L. Spectroscopy of Polymers. Washington，DC：American Chemical Society，1992.

[2] Mathias L J. Solid State NMR of Polymers. New York：Springer，1991.

[3] Cholli A L. Spectroscopy，1992，7（3）：24.

[4] 施耀曾，孙祥祯，蒋燕灏，赵炁南，朱惠祥．有机化合物光谱和化学鉴定．南京：江苏科学技术出版社，1988.

[5] Garcia D，Starkweather H W. J Polym Sci Part B：Polym Phys，1985，23：537-555.

[6] Senich G A ，Macknight W J. Macromolecules，1980，13：106-110.

[7] Lu X J ，Wang Y S. Polym Commun，1991，32：426-429.

[8] Ernst R R，Bodenhausen G，Wokaun A. Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions. Oxford：Oxford University Press，1987.
[9] Mirau P A，Bovey F A. Macromolecules，1990，23：4548-4552.
[10] Pearce E M，Kwei T K，Min B Y. J Macromol Sci：Chem，1984，A21：1181-1216.
[11] Koenig J L. Chemical Micro Structure of Polymer Chains. New York：John- Wiley & Sons，1980.
[12] Schilling F C，Bovey F A，Bruch M D，Kozlowski S A. Macromolecules，1985，18：1418-1422.
[13] Bovey F A. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. San Diego：Academic Press，1988.
[14] Slichter C P. Principles of Magnetic Resonance. New York：Harper & Row，1980.
[15] Rothwell W P，Waugh J S. J Chem Phys，1981，74：2721-2732.
[16] Fleming W W，Lyerla J R，Yannoni C S. Polymer Characterization：Spectroscopic，Chromatographic and Physical Instrumental Methods. Oxford：Oxford University Press，1983.
[17] Garroway A N，Moniz W B，Resing H A. Faraday Discuss，1979，13：63.
[18] Crowther M W，Szeverenyi N M，Levy G C. Macromolecules，1986，19：1333-1336.
[19] Mirau P A，Bovey F A，Macromolecules，1986，19：210-215.
[20] Natansohn A，Eisenberg A. Macromolecules，1987，20：323-329.
[21] Mirau P A，Bovey F A，Tonelli A E，Heffner S A. Macromolecules，1987，20：1701-1707.
[22] Ernst R R. 波谱学杂志，1988，5：71.
[23] Havel T F，Wuthrich K. J Mol Biol，1985，182：281-294.
[24] Clore G M，Gronenborn A M，Brunger A T，Karplus M. J Mol Biol，1985，186：435-455.
[25] Kumar A，Ernst R R，Wuthrich K. Biochem Biophys Res Commun，1980，95：1-6.
[26] Dixon W T. J Chem Phys，1982，77：1800-1809.
[27] 杨玉良．功能高分子学报，1992，5：117.
[28] Mathias L J. Solid State NMR of Polymers. New York：Springer，1991.
[29] Mehring M. High Resolution NMR Spectroscopy in Solids. New York：Springer-Verlag，1983.
[30] Duncan T M. J Phys Chem Ref Data，1987，16：125-151.
[31] 董建华．高分子科学前沿与进展．北京：科学出版社，2006.
[32] Wang X L，Tao F F，Sun P C，Zhou D S，Wang Z Q，Gu Q，Hu J L，Xue G. . Macromolecules，2007，40：4736-4739.
[33] Chen M Z，Wang X L，Tao F F，Xue Q. Chin J Polym Sci，2007，25：107-111.
[34] Schmidt-Rohr K，Clauss J，Spiess H W. Macromolecules，1992，25：3273-3277.
[35] Wang X L，Gu Q，Sun Q，Zhou D S，Sun P C，Xue G. Macromolecules，2007，40：9018-9025.
[36] Mulder F M，Jansen B J P，Lemstra P J，Meijer H E H，de Groot H J M. Macromolecules，2000，33：457-460.
[37] Nouwen J，Adriaensens P，Gelan J，Verreyt G，Yang Z，Geise H J. Macromol Chem Phys，1994，195：2469-2476.

[38] Colombo M G, Meier B H, Ernst R R. Chem Phys Lett, 1988, 146: 189-196.
[39] Tang P, Reimer J A, Denn M M. Macromolecules, 1993, 26: 4269-4274.
[40] Guo M M. Trends in Polym Sci, 1996, 4: 238-244.
[41] Sun P C, Dang Q Q, Li B H, Chen T H, Wang Y N, Lin H, Jin Q H, Ding D T, Shi A C. Macromolecules, 2005, 38: 5654-5667.
[42] Schmidt-Rohr K, Spiess H W. Multidimensional Solid-State NMR and Polymers. San Diego: Academic Press Inc, 1994.
[43] Koenig J K. Spectroscopy of Polymers. New York: Elsevier, 1999.
[44] Guo M, and Zachmann H. G. Polymer, 1993, 34: 2503-2507.
[45] Schnell I, Spiess H W. J Magn Reson, 2001, 151: 153-227.
[46] Ernst R R, 一维和二维磁共振原理, 北京: 科学出版社, 1997.
[47] VanderHart D L, Manders W F, Stein R S, Herman W. Macromolecules, 1987, 20: 1724-1726.
[48] Mehring M. Principles of High Resolution NMR in Solid. New York: Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1983.
[49] Egger N, Schmidt-Rohr K, Blumich B, Domke W D, Stapp B. J Appl Polym Sci, 1992, 44: 289-295.
[50] Li S, Rice D M, Karasz F E. Macromolecules, 1994, 27: 6527-6531.
[51] Mitchell G R, Windle A H. Polymer, 1984, 25: 906-920.
[52] McGrath K J, Roland C M, Antonietti M. Macromolecules, 2000, 33: 8354-8360.
[53] Frish H L, Simha R. Rheology Theory and Applications. New York: Academic Press, 1956.
[54] 吴大诚, Hsu S L. 高分子的标度和蛇行理论. 成都: 四川教育出版社, 1989.
[55] Chang L P, Morawetz H. Macromolecules, 1987, 20: 428-431.
[56] Liu C Y, Morawetz H. Macromolecules, 1988, 21: 515-518.
[57] McGrath K J, Roland C M. Macromolecules, 1992, 25: 1366-1367.
[58] McGrath K J, Roland C M, Weiss R G. Macromolecules, 1993, 26: 6127-6128.
[59] Porter R S, Johnson J F. Chem Rev, 1966, 66: 1-27.
[60] Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymers. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1980.
[61] de Gennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics. New York: Cornell University Press, 1979.
[62] Watanabe H. Prog Polym Sci, 1999, 24: 1253-1403.
[63] Fetters L J, Lohse D J, Graessley W W. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1999, 37: 1023-1033.
[64] Graessley W W. Adv Polym Sci, 1982, 47: 67-117.
[65] Tirrell M. Rubber Chem Tech, 1984, 57: 523-556.
[66] Mead D W, Larson R G, Doi M. Macromolecules, 1998, 31: 7895-7914.
[67] Likhtman A E, McLeish T C B. Macromolecules, 2002, 35: 6332-6343.
[68] Degennes P G, Leger L. Annu Rev Phys Chem, 1982, 33: 49-61.

[69] 何曼君，陈维孝，董西侠．高分子物理．上海：复旦大学出版社，2000.
[70] 陆坤权，刘寄星．软物质物理学导论．北京：北京大学出版社，2006.
[71] Chitanvis S M. Phys Rev E，1998，58：3469-3477.
[72] Porter R S，Johnson J F. Chem Rev，1966，66：1-27.
[73] Everaers R，Sukumaran S K，Grest G S，Svaneborg C，Sivasubramanian A，Kremer K. Science，2004，303：823-826.
[74] 吴其晔，巫静安．高分子材料流变学导论．北京：化学工业出版社，1994.
[75] Fry C G，Lind A C. Macromolecules，1988，21：1292-1297.
[76] Barendswaard W，Litvinov V M，Souren F，Scherrenberg R L，Gondard C，Colemonts C. Macromolecules，1999，32：167-180.
[77] McGrath K J，Roland C M. Macromolecules，1992，25：1366-1367.
[78] Zheng C X，Zhang X Q，Rottstegge J，Dong X，Zhao Y，Wang D J，Zhu S N，Wang Z G，Han C C，Xu D F. Chin J Polym Sci，2006，24：569-573.
[79] Gu Q，Wang X L，Tao F F，Sun P C，Xue G. Acta Polymerica Sinica，2007，945-951.
[80] Paul D R，Bucknall C B. Polymer Blends：Formulation & Performance. New York：John Wiley & Sons，Inc.，2000.
[81] 保罗 D R，巴克纳尔 C B. 聚合物共混物：组成与性能．北京：科学出版社，2004.
[82] 江明．高分子合金的物理化学．成都：四川教育出版社，1988.
[83] 江明，府寿宽．高分子科学的近代论题．上海：复旦大学出版社，1998.
[84] Hussein I A. Macromolecules，2003，36：4667-4667.
[85] Yi J Z，Goh S H，Wee A T S. Macromolecules，2001，34：4662-4665.
[86] Kuo S W，Chang F C. Macromolecules，2001，34：5224-5228.
[87] Eisenbach C D，Hofmann J，Godel A，Noolandi J，Shi A C. Macromolecules，1999，32：1463-1470.
[88] Morawetz H. Science，1988，240：172-176.
[89] Chu B. and Hsiao B S. Chem Rev，2001，101：1727-1761.
[90] VanderHart D L，Manley R S J，Barnes J D. Macromolecules，1994，27：2826-2836.
[91] Wagler T，Rinaldi P L，Han C D，Chun H. Macromolecules，2000，33：1778-1789.
[92] VanderHart D L. Macromolecules，1994，27：2837-2845.
[93] Tonelli A E. NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure. New York：VCH，1989.
[94] Clauss J，Schmidt-Rohr K，Spiess H W. Acta Polymerica，1993，44：1-17.
[95] Landfester K，Spiess H W. Acta Polymerica，1998，49：451-464.
[96] Cherry B R，Fujimoto C H，Cornelius C J，Alam T M，Macromolecules，2005，38：1201-1206.
[97] Stejskal E O，Schaefer J，Sefcik M D，McKay R A. Macromolecules，1981，14：275-279.
[98] Ibbett R N. NMR Spectroscopy of Polymers. London：Blackie Academic & Professional，1993.
[99] Henrichs P M，Tribone J，Massa D J，Hewitt J M. Macromolecules，1988，21：1282-1291.
[100] Adriaensens P，Storme L，Carleer R，Gelan J，Du Prez F E. Macromolecules，2002，35：

3965-3970.
[101] Hou S S, Chen Q, Schmidt-Rohr K. Macromolecules, 2004, 37: 1999-2001.
[102] Rusa C C, Tonelli A E. Macromolecules, 2000, 33: 5321-5324.
[103] Jia X, Wolak J, Wang X W, White J L. Macromolecules, 2003, 36: 712-718.
[104] Brus J, Petrickova H, Dybal J. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 2003, 23: 183-197.
[105] Maconnachie A, Kambour R P, White D M, Rostami S, Walsh D J. Macromolecules, 1984, 17: 2645-2651.
[106] Wignall G D, Child H R, Liaravena F. Polymer, 1980, 21: 131-132.
[107] Li S, Rice D M, Karasz F E. Macromolecules, 1994, 27: 2211-2218.
[108] Feng H Q, Feng Z L, Ruan H Z, Shen L F. Macromolecules, 1992, 25: 5981-5985.
[109] Djordjevic M B, Porter R S. Polym Eng Sci, 1983, 23: 650-657.
[110] Wellinghoff S T, Koenig J L, Baer E. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1977, 15: 1913-1925.
[111] Lefebvre D, Jasse B, Monnerie L. Polymer, 1981, 22: 1616-1620.
[112] Mitchell G R, Windle A H. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1985, 23: 1967-1974.
[113] Shultz A R, Gendron B M. J Appl Polym Sci, 1972, 16: 461-471.
[114] Shultz A R, McCullou Cr. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1972, 10: 307.
[115] Prest W M, Porter R S. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1972, 10: 1639.
[116] Messe L, Prud'homme R E. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2000, 38: 1405-1415.
[117] Stoeltin J, Karasz F E, Macknigh. Wj. Polym Eng Sci, 1970, 10: 133.
[118] Shultz A R, Beach B M. Macromolecules, 1974, 7: 902-909.
[119] Bielecki A, Burum D P, Rice D M, Karasz F E. Macromolecules, 1991, 24: 4820-4822.
[120] Wang Y C, Winnik M A. J Phys Chem, 1993, 97: 2507-2515.
[121] Oh J K, Tomba P, Ye X D, Eley R, Rademacher J, Farwaha R, Winnik M A. Macromolecules, 2003, 36: 5804-5814.
[122] Wool R P. Polymer Interface. Munich: Hanser Publishers, 1995.
[123] 张静．中药有效成分吸附剂的结构设计和吸附机理研究．南开大学硕士学位论文，2007.
[124] Han J L, Zuo C W, Gu Q, Li D W, Wang X L, Xue G. Appl Surf Sci, 2008, 255: 2316-2321.
[125] Perry B C, Koenig J L. J Polym Sci Part A: Polym. Chem, 1989, 23: 3429.
[126] Hoh K P, Perry B, Rotter G, Ishida H, Koenig J L. J Adhes, 1989, 27: 245-249.

第7章　高聚物荧光光谱法

荧光和磷光同属发光光谱法，它们与分子吸收分光光度法紧密相关。分子在吸收辐射能而被激发到较高电子能态后，为了返回基态而释放出能量。荧光（fluorescence）是分子在吸收辐射之后立即（在 10^{-8}s 数量级）发射的光，而磷光（phosphorescence）则是在吸收能量后延迟释放的光。两者间的区别是：荧光是由单态－单态跃迁产生的，而磷光所涉及的是三重态－单态跃迁。

关于高聚物发光方法的研究迄今只有十几年的历史，而其应用几乎已广泛深入到高分子科学的各个领域，尤其在高聚物构象、形态、动态及共混物相容方面的应用已取得显著成功[1]。

发光光谱具有很高的灵敏度。样品中含有 1～100ppm 的生色团即可产生足够强的检测信号。我们选取不同光谱特征的生色团作敏感元件（sensor），采用不同的表征方法，就可使发光方法具有多功能性，并可获得分子水平的信息。因此发光光谱逐渐引起人们广泛的兴趣。

7.1　荧光光谱的基本原理

当紫外线照射到某些物质的时候，它们会发射出各种颜色和不同强度的可见光，而当紫外线停止照射时，所发射的光线也随之很快地消失，这种光线被称为荧光。

室温下多数分子处于基态的最低振动能级（基态 S_0），而基态分子中偶数电子成对地存在于各分子轨道中，同一轨道中两电子自旋方向相反，净电子自旋为零（$S=0$），多重态 $M=1$（$M=2S+1$）时，称这种电子处于基态单重态，以 S_0 表示。当基态分子中的一个电子被激发至较高能级的激发态时，若仍是 $S=0$，这种激发态称为激发单重态。第一、第二激发单重态，分别以 S_1、S_2 表示。若电子自旋平行（$S=1$），多重态 $M=3$，这种激发态称为激发三重态，以 T_1，T_2 表示[1,2]。

处于激发态的分子，通过无辐射去活，将多余的能量转移给其他分子或激发态分子内的振动或转动能级后，跃迁回至第一激发单重态的最低振动能级，然后再以发射辐射的形式去活，跃迁回至基态各振动能级，发射出荧光。当第一激发单重态与三重态之间发生振动偶合，以无辐射方式去活，回至最低三重态，然后以发射辐射的形式去活，跃迁回至基态时，便发射出磷光，如图 7.1 所示。该图

为简化的 Jablonski 示意图。

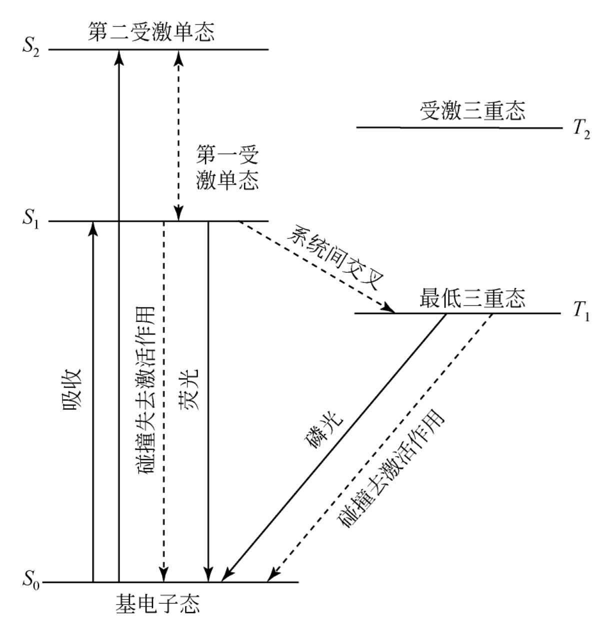


图 7.1　双原子分子能级示意图

荧光辐射过程寿命很短，只有 10^{-8}s 左右（磷光发射的寿命可达 10^{-2} ~ 100s），所以在很多分子里它能有效地与其他去活化过程竞争。

根据 Kasha 规则，荧光多为 $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁。对于吸收辐射能后处于某个受激单态中较高振动能级的分子，可通过振动弛豫和内转换，从而到达第一受激单态 S_1 的最低振动能级，并产生荧光发射。

7.2　荧光测量

任何荧光化合物都具有两个特征光谱：激发光谱（excitation spectrum）和发射光谱（emission spectrum）。激发光谱是激发波长在最大发光波长处测得的光强度曲线图。若将激发波长固定于最大激发波长处，然后扫描发射波长，测定不同发射波长处的荧光强度，即得荧光发射光谱，有时就称为荧光光谱。发射光谱具有一些共性：①发射光谱的形状与激发波长无关；②通常荧光发射光谱和其吸收光谱成镜像对称关系。因为分子吸收能量的过程就是激发的过程，所以激发光谱与吸收光谱形状极为相似，经校正后，两者不仅形状相同，波长位置也一样。

荧光光谱具有很高的灵敏度，样品中含有 1 ~ 100ppm 生色团即可产生足够强的检测信号。

7.3　荧光光谱中的“探针”与“标记”

高聚物荧光光谱方法是以高分子链固有的或向高分子体系引入的荧光“探针”（probe）或“标记”（label）的发光官能团的光谱为依据来研究高分子本身的结构特征。两者可总称为传感器（sensor）[3,4]。“探针”指将含有生色团的小分子以物理方法分散于高分子体系中，而“标记”则指生色团以化学键连接到高分子链上。“探针”与“标记”通过与环境和其他基团作用而改变其光谱特征，前者称为单分子过程，后者称为双分子过程。

现广泛应用于高聚物链结构研究的一种双分子过程为分子间或者分子内的能量转移过程，其原理如下：

给体（donar，D）能量通过无辐射方式转移给受体（acceptor，A），受体被激发成激发态，在长波区产生新的荧光，即 $D^* + A \longrightarrow A^* + D$。

Förster 于 1948 年提出荧光共振能量转移［FRET，也称无辐射能量转移（NET）］理论[5]，故这种基于长程偶极作用的转移被称为 Förster 转移。转移的速率常数与给体/受体距离的 6 次方成反比，有效作用范围为 1 ~ 10nm。当给体和受体分子相隔的距离远大于给体和受体分子的碰撞直径时，只要给体分子的基态和第一激发态两者的振动能级间的能量差相当于受体分子的基态和第一激发态两者的振动能级间的能量差，就可以发生这种能量转移过程，该过程常称为长距离能量转移过程。这种非辐射的能量转移过程，是通过偶极－偶极偶合作用产生的共振能量转移过程。分子具有特征的振动能级，因而可能提供许多近似的共振途径，这种共振途径越多，共振能量转移的概率越大。在图 7.2 所示的状况下，

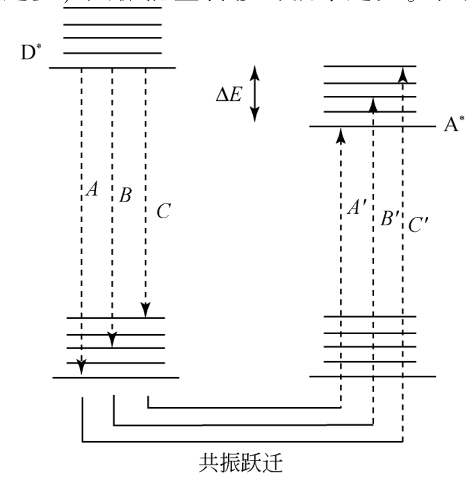


图 7.2　给体 D 和受体 A 的共振能量转移示意图

A、B、C 和 A'、B'、C'所表示的跃迁是偶合的跃迁，当激发态的给体分子和基态的受体分子相距某一适当的距离时，给体分子从 A、B、C 的跃迁而衰变到基态时，同时诱发了受体分子通过 A'、B'、C'的跃迁而被激发到激发态。

当给体的发射光谱和受体的吸收光谱处于大致相同的波长范围时，给体和受体间的能级间相匹配的概率比较高，产生共振能量转移的概率因而也比较高。因此，能量转移的概率是给体的发射光谱与受体的吸收光谱两者重叠程度的函数。此外，这种能量转移过程的效率也与给体和受体两个跃迁过程的跃迁概率有关。如果这两个过程都是充分许可的跃迁，并且光谱重叠程度很大，共振能量转移的效率就会很高。

按 Förster 的理论，体系中荧光共振能量转移效率与给体/受体距离的 6 次方成反比，相应地荧光光谱中受体和给体的荧光峰的强度比 I_A/I_D 就可以作为反映给体受体距离的“光谱尺度”[4,6]。荧光共振能量转移效率 E 可表达为

$$E = \frac{1}{1 + (r/R_0)^6} \tag{7.1}$$

$$R_0^6 = (8.8 \times 10^{-25}) J n^{-4} \Phi_D^0 \kappa^2 \tag{7.2}$$

式中：r 是荧光给体和受体之间的距离；J 是给体的发射光谱和受体的吸收光谱之间的重叠积分；n 是电介质常数；Φ_D^0是没有荧光受体时荧光给体的量子效率；κ^2 是在给体和受体荧光转化时的同方向函数；R_0 是特征转化距离，又称 Förster 距离，其范围为 2 ~ 4nm（当能量转化率为 50% 时）。E 随着给体与受体间距离的变化迅速变化，例如当 r/R_0 从 0.9 增加到 1.1 时，E 从 0.65 减小到 0.36。给体和受体两者的浓度越大，r 值便越小，荧光共振能量转移的效率将越大。因此，荧光共振能量转移现象与探针的浓度有关。

因为该方法对距离的敏感性，所以被广泛地用于生物大分子结构、蛋白质折叠、DNA 齐聚物的聚集和解聚动力学以及酶催化活性等方面的研究。在高分子科学中，如将两种高聚物分子链标记以给、受体基团，就可研究界面分子链相互穿插的程度。荧光共振能量转移也常常被用来研究大分子相容性、薄膜中聚合物扩散、胶束间大分子的交换行为以及溶液中的大分子缔合等问题。

7.4　荧光共振能量转移在大分子研究中的应用实例

7.4.1　荧光共振能量转移在高分子科学领域的应用

1. 研究高分子链在溶液中的互穿及构象转变

Morawetz 等使用荧光光谱法表征从溶液中冷冻抽干的链的互穿：一部分高分

子链被标记以荧光给体，另一部分高分子链被标记以荧光受体，给体的发射光谱和受体的荧光吸收光谱相交叠。这时被给体吸收的能量能够通过一个荧光共振能量转移的过程，在一定的距离之内，传递给荧光受体。故在荧光给体的吸收波长处激发的相关受体与给体的发射强度之比可以作为受体与给体基团之间空间距离的度量，即可表征两高分子链的互穿[7]。

将两种标记了咔唑和蒽醇的单分散的聚苯乙烯（PS）分别溶解于苯、二噁烷和环己烷中，快速冷冻后，用升华法除去溶剂。荧光基团的引入，以前是通过共聚合的方法。但共聚合对原料有限制。目前主要是通过在已经存在于链上的芳香基上接入荧光基团的方法，如在 PS 的苯环上接咔唑基和蒽醇基这一荧光的给体与受体[8-13]。将样品压片后测量荧光发射强度 I_A/I_D（在咔唑的吸收带激发），与缓慢蒸发两混合物溶液所得膜片的 $(I_A/I_D)_f$（在咔唑的吸收带激发）相比，$(I_A/I_D)_f$ 可看作是两种标记的高分子链是随机相混的，因而 $\frac{I_A/I_D}{(I_A/I_D)_f}$ 可以反映荧光共振能量转移效率和溶液中的链缠结程度。图 7.3 反映了 Morawetz 的实验结果[7]。用该方法对单分散的 PS 在三种溶剂（苯、二噁烷、环己烷）中的研究表明：PS 溶液浓度 c 大于临界交叠浓度 c^* 时，分子链的重叠程度大大增加。

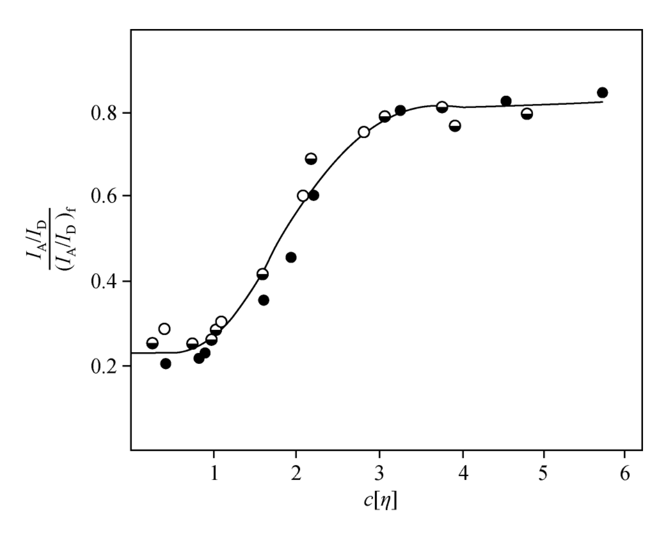


图 7.3　聚苯乙烯溶液中链的互穿程度随 [η]c 的变化[7]

○相对分子质量为 100 000；●相对分子质量为 410 000

薛奇等使用荧光共振能量转移的方法，研究了荧光标记的聚苯乙烯链在亚浓溶液中构象在 Θ 温度（无热状态下的特征温度）附近 [$-25\ \mathrm{K}<(T-\Theta)<15\ \mathrm{K}$; $-0.10<(T-\Theta)/T<0.05$] 随温度降低或升高的转变[14,15]。Blob 模型被用于解

释出现在降温曲线中的4个区域（见图7.4）。随着温度从高于Θ温度开始逐步降低，在Θ温度附近受体与给体的相对荧光强度之比$(I_A/I_D)/(I_A/I_D)_0$存在明显的转折，表明链从良溶剂中的溶胀状态向不良溶剂中的塌缩状态转变。随着温度的进一步降低，塌缩的链开始聚集，发生相分离，$(I_A/I_D)/(I_A/I_D)_0$值开始明显升高。可以发现荧光共振能量转移技术是一个表征链间塌缩和聚集行为的很灵敏的方法，这也为研究低分子质量高分子链间在亚浓溶液中的构象变化提供了新的途径。

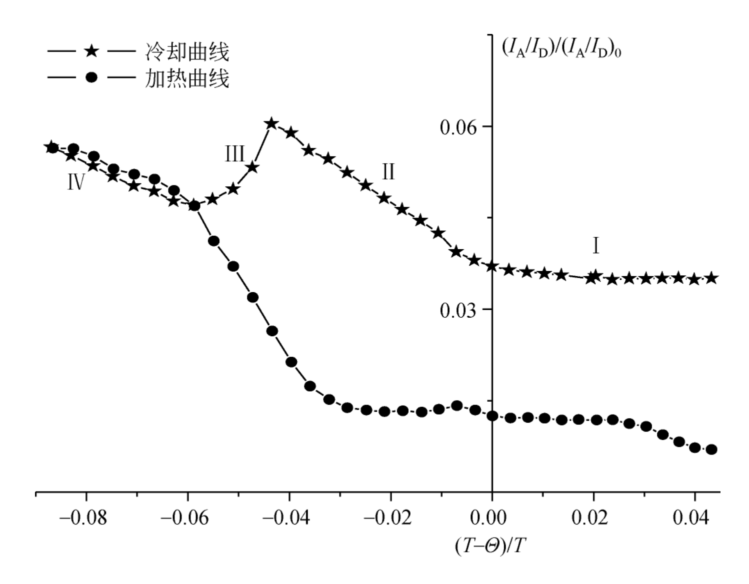


图7.4 $(I_A/I_D)/(I_A/I_D)_0$的值随着$(T-\Theta)/T$的变化曲线

先在30℃保温30min，然后以1℃·min^{-1}的速度降温，并在每个温度点测定荧光发射光谱；随后立即以同样的升温速度开始加热过程。在未标记上荧光基团但是包含有同样量的高分子和荧光基团的空白溶液中也进行了空白对比实验，空白的荧光信号标记为$(I_A/I_D)_0$。图中每个数据点都是在每个温度点下给体和受体的荧光相对强度经空白校正后的值

2. 研究大分子的相容性

Morawetz等于1978年提出，利用荧光共振能量转移可以研究聚合物相容性问题[9-11]。后来他们利用萘或者咔唑作为给体、蒽作为受体研究了PMMA与甲基丙烯酸甲酯（MMA）-乙基丙烯酸甲酯（EMA）共聚物的相容性[8]。在试验中PMMA与MMA-EMA共聚物分别标记有受体蒽和给体萘或者咔唑。其研究结果表明给体的荧光强度I_D和受体的荧光强度I_A之比I_D/I_A与两种聚合物的相容程度有着密切的关系。相容性好，则I_D/I_A小；相容性差，则I_D/I_A大。

江明等[16-18]应用荧光共振能量转移技术系统地研究了含氢键相互作用的共混体系溶液中的相容性及络合行为。蒽标记的聚甲基丙烯酸甲酯和咔唑标记的含羟基的聚苯乙烯［PS(OH)］组成共混体系，两者之间的氢键相互作用可通过PS(OH)中羟基单元的含量来控制。在甲苯稀溶液中，I_D/I_A 的值与 PS(OH) 中羟基摩尔分数的关系如图 7.5 所示。I_D/I_A 值较高，表明分子链间互穿较少；I_D/I_A 值降低，表明有相对较多的分子链间互穿。荧光共振能量转移方法还被成功用于监测含氢键相互作用的共混物在本体状态下的相容与络合。

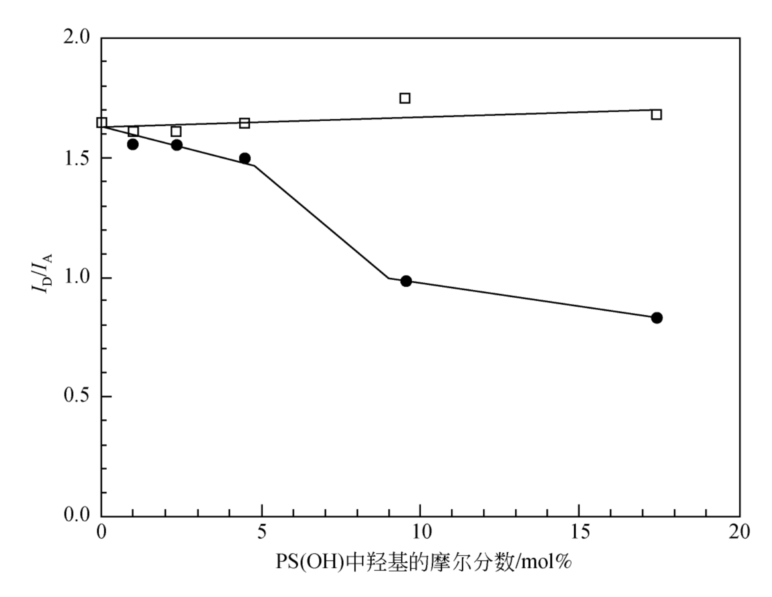


图 7.5　I_D/I_A 与羟基浓度的关系[18]

● 在甲苯中；□ 加入四氢呋喃后

3. 溶液中的高分子间协同缔合(association)问题

Winnik 等用给体和受体分别标记羟丙基纤维素（hydroxypropyl cellulose）[19,20]。在水溶液中，聚合物浓度为 0.02 g· L^{-1} 时，就能观察到给体和受体之间的能量转移，证明在该浓度下，聚合物之间存在缔合作用。Winnik 等还用给体萘和受体芘标记疏水修饰的聚-*N*-异丙基丙烯酰胺[21]。根据萘和芘之间的能量转移，他们得知当聚合物浓度≤4ppm 时，荧光共振能量转移的效率大幅度提高，表明溶液中存在因聚合物与聚合物缔合作用而形成的分子间胶束。Morawetz 利用给体及受体分别标记不同的离子聚合物，当给体和受体分别标记在具有相反电荷的带电聚合物上时，由于聚合物之间的缔合作用，使得荧光共振能量转移效率增加[22]。

4. 薄膜中大分子扩散问题

薄膜中的大分子扩散等研究因为其在工业上以及基础研究上的重要性，得到了人们广泛的重视。在这一类研究中，常常使用两种不同的染料，给体 D 和受体 A。给体 D 被光选择性激发后，处于激发态的给体分子能在一定的距离内通过偶极 - 偶极相互作用将能量转移到受体 A 上。一般先合成标记给体或者受体的两种乳液，然后除去表面活性剂以及一些盐后，将两种乳液混合，制备成薄膜。在某温度加热一定的时间后用一个短脉冲光源激发样品，测量出给体荧光衰减随加热时间的变化。图 7.6 给出了这种方法的示意图[23]。

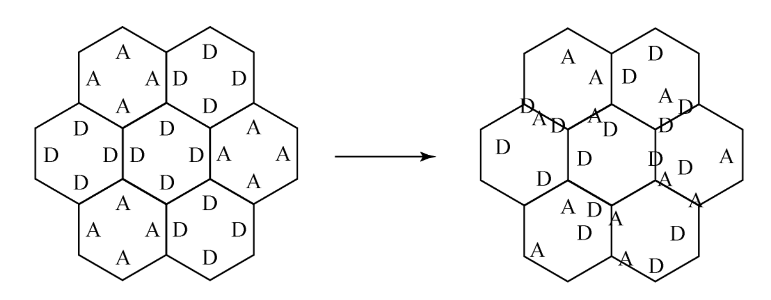


图 7.6　用荧光共振能量转移研究薄膜中聚合物扩散的示意图[23]

在加热前，分别标记有给体或者受体的聚合物都被限制在各自的乳液粒子中，荧光共振能量转移效率很低，只有在粒子和粒子边界的给体和受体之间才会发生能量转移。随着加热的进行，聚合物开始扩散出各自的粒子，这时给体和受体之间的能量转移就会增加[24-27]。

Priestley 等[28]通过荧光来检测单层玻璃态 PMMA 薄膜在表面和界面上的物理陈化，如图 7.7 所示。400nm 厚的 TCl 标记的 PMMA 薄膜的荧光强度随着陈化时间的增加而增强。荧光强度的增加与陈化时间的对数大致呈线性关系。埋藏在 250nm 以下的自由表面和本体中的松弛速率是一致的；当在基底上加上 25nm 的高分子层后，体系的松弛速率从 0.01 上升到 0.1。相对于本体来说，PMMA 在自由表面的松弛速率下降了 2 倍，而在硅基底表面的松弛速率降低了 15 倍。

5. 荧光共振能量转移法研究高分子玻璃态的流动行为

Lee 等[29]使用光学的方法，测量了埋在轻微交联的聚甲基丙烯酸甲酯中的染料小分子的旋转速率。这些探针分子提供了一种直接并且原位地测量高分子流动性的方法。随着温度的升高，高分子开始流动，高分子结构松弛的速率可以被检测到（通过探针分子的运动来测定）。结构松弛速率开始随着温度的升高而加快，并且遵循流体的特征伸长指数形式。这一点和玻璃化转变很近似。更进一步

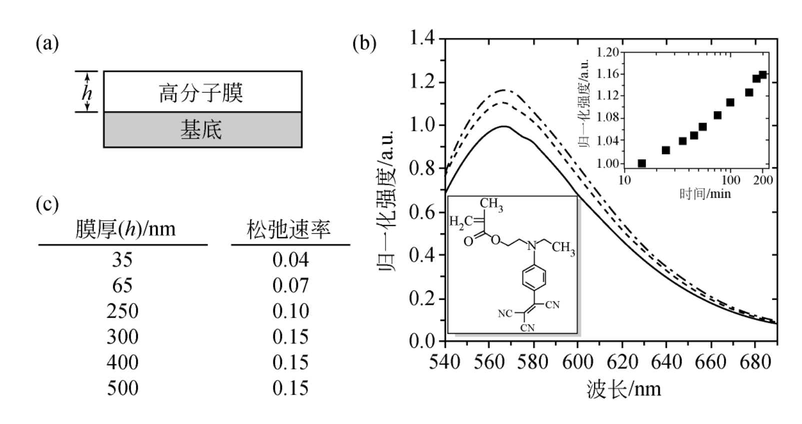


图 7.7　（a）单层膜的示意图；（b）400nm 厚的 TCl 标记的 PMMA 薄膜的荧光发射光谱：从 418K 急冷到 305K 之后陈化 15min（—）、100min（---）和 200min（-·-·-）；（c）荧光结构松弛速率[28]

上插图：以时间作为函数在最大值归一的荧光强度；下插图：TCl 标记的甲基丙烯酸单体分子结构

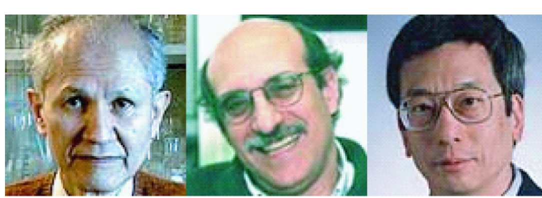
地说，结构松弛所展现出来的强烈的空间特异性是在流体中通常观测到的，这一点也和玻璃化转变很近似[30,31]。

颗粒体系和玻璃态分子之间的类比，最早是由“jamming”概念所假定的。目前这一对比仍然是非常引人入胜的假定。这些实验为这一假定的潜力提供了有力的证明，并且表明计算机模拟剪切诱导的“拥挤”的沙粒体系可能为剪切的玻璃态分子行为提供新的思路。当然，对于该类比的可行性还必须等待未来的研究证实。Lee 等[29]及 Weitz[32]的新方法应该会帮助后来者让这一目标变为可能。

7.4.2　共振能量转移在生物学领域的应用

1. 绿色荧光蛋白标记法的应用

1962 年，下村修（Osamu Shimomura）等从维多利亚多管水母（aequorea victoria）中分离生物发光蛋白质——水母素（aequorin）时，意外地得到了一个副产物。它在阳光下呈绿色，钨丝灯光下呈黄色，紫外光下呈亮绿色[33]。1963 年，他们报道了钙离子和水母素发光的关系，并于 1974 年得到了这种蛋白质，称绿色荧光蛋白质（green fluorescent protein，GFP）。GFP 在水母中之所以能发光，是因为水母素和 GFP 之间发生了能量转移（见图 7.8）。水母素在钙离子刺激下发蓝光，其能量可在一定的距离范围内转移到 GFP 上，刺激 GFP 发出绿光。这是物理化学中已知的荧光共振能量转移在生物中的发现。1992 年，道格拉斯·普瑞舍（Douglas Prasher）等克隆并测序了天然的 GFP[34-36]，这一成果标志着人工克隆 GFP 成为可能。



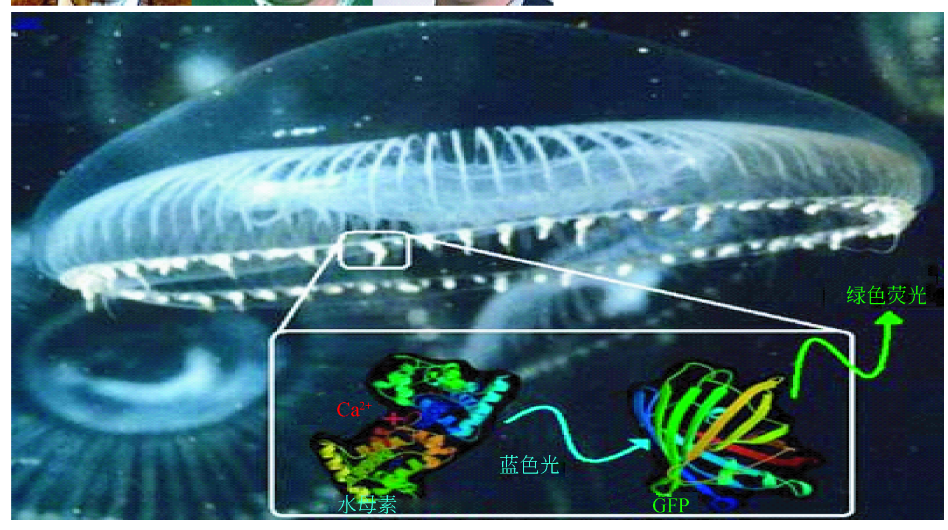


图 7.8　荧光共振能量转移在生物化学领域的重要发现

当水母素与钙离子结合时，会发出蓝色光，这些光能量被 GFP 吸收，从而发出绿色荧光。
图中相片为 2008 年诺贝尔化学奖获得者：从左至右依次为日本科学家下村修、美国科学家
马丁· 沙尔菲（Martin Chalfie）和美籍华裔科学家钱永健（Roger Yonchien Tsien）

后来，Chalfie 等在潜心研究线虫神经结构时，将 GFP 作为研究线虫的工具。他第一次成功地将绿色荧光蛋白质在细菌的线粒体中表达出来，并用一盏手持的紫外灯照射，拍到了 GFP 的照片，标志着 GFP 开始投入实验室应用（见图 7.9）[35]。这一研究成果展示了 GFP 作为各种生物现象的亮光基因标签的价值，并被广泛运用于生理学和医学等领域。

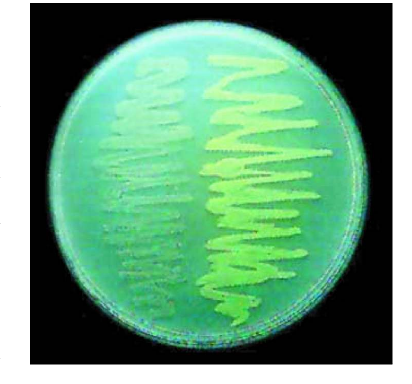


图 7.9　马丁· 沙尔菲等第一次成功地将绿色荧光蛋白质在细菌的线粒体中表达出来，并用一盏手持的紫外灯照射，拍到了 GFP 的照片[35]

之后，钱永健等在改造 GFP 方面取得了卓越的成就[37-39]。其完成的单点突变（S65T）显著提高了 GFP 的光谱性质，其荧光强度和光稳定性也大大增强。变异后的 GFP 激发峰转移至 488 nm，而发射峰仍保持在 509 nm，这和常用的 FITC（异硫氰酸酯）滤光片

匹配，提高了 GFP 的应用潜力。而之后的 F64L 点突变则改善了 GFP 在 37℃的折叠能力，这样的突变就产生了增强型 GFP，也就是常见的 EGFP（增强型绿色荧光蛋白质）。此外 GFP 还存在其他的突变，如颜色突变。目前已经发现了蓝色荧光蛋白质（EBFP，EBFP2，Azurite，mKalama1）、青色荧光蛋白质（ECFP，Cerulean，CyPet）和黄色荧光蛋白质（YFP，Citrine，Venus，Ypet）等，它们可以使我们跟踪不同蛋白质的反应，见图 7.10[37]。

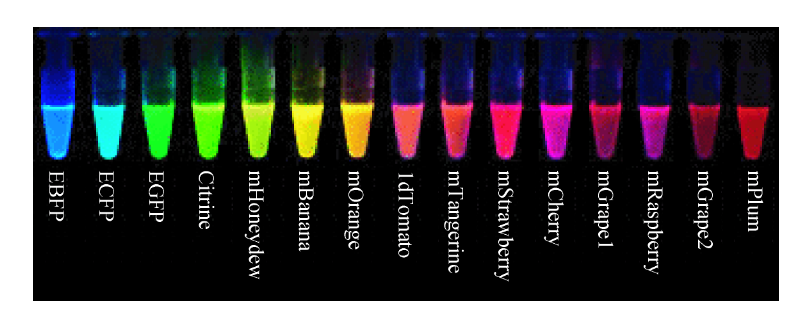


图 7.10　钱永健得到了各种颜色的荧光蛋白的变种[37]

2. 荧光标记鉴别生物分子构象变化

用荧光标记鉴别生物分子构象变化是动态结构生物学研究的最新成就。著名的诺贝尔物理学奖得主朱棣文（Steven Chu）等[40]应用荧光共振能量转移法在荧光显微镜下观测一种 RNA 分子（核酶，ribozyme）单分子折叠的研究成果，揭示了分子从未折叠到折叠态之间有一个快速折叠的中间态，是单分子谱研究发展的一个重要里程碑。

7.4.3　荧光共振能量转移在胶体领域的应用

研究嵌段共聚物的胶束动力学的方法很多[41]。运用荧光共振能量转移这一方法，可将给体和受体分别标记于同一种嵌段共聚物上。首先，这些接了不同标记的嵌段共聚物在选择性溶剂中分别形成胶束（这两种胶束可分别用胶束-D 和胶束-A 表示），然后将两种胶束溶液混合，跟踪给体和受体的荧光光谱随时间的演变，示意图如图 7.11 所示。从带有全部都是给体的胶束和全部都是受体的胶束，到经过分子交换形成新的胶束的过程中，荧光共振能量转移的效率在一定时间内从零增加到一定值。通过荧光共振能量转移效率与时间的关系，就可以得到胶束之间大分子交换速率常数[21,41-43]。

根据这一原理，1991 年 Prochazka 等[41]用咔唑和蒽标记的两嵌段共聚物包括聚苯乙烯以及氢化的聚异戊二烯中的聚苯乙烯嵌段。他们根据蒽在 413nm 处的荧

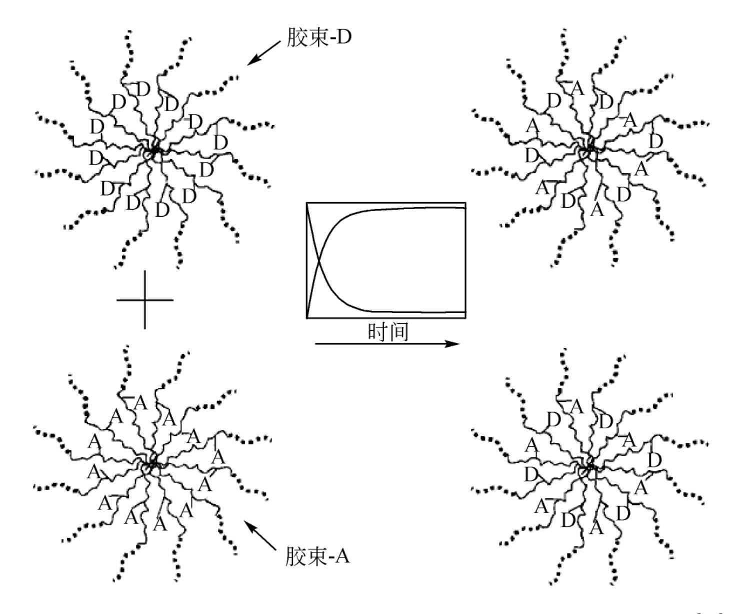


图 7.11　利用荧光共振能量转移研究胶束之间的大分子交换行为[23]

光强度增加以及咔唑在 364nm 处的荧光强度降低的时间分辨荧光光谱得到了大分子和胶束交换的速率常数。

7.5　荧光滴定

在滴定过程中随着滴定剂的加入，溶液中荧光物质的浓度不断发生变化，因而溶液的荧光强度也随之发生变化。1950 年 Willard 等[44]首先使用荧光滴定法测定氟。在研究物质结合作用及微量检测等方面，荧光滴定因其高灵敏度及高选择性而不断发展，成为生物化学等领域广泛应用的分析检测手段。

Vincent 教授[45]课题组利用荧光滴定研究生物分子（如蛋白质，DNA）及高分子等与金纳米的结合作用，在蛋白质基因识别等方面取得了很大的进展。通过静电等相互作用，将荧光高分子接到金纳米表面时，因为它们的相互作用，导致荧光猝灭。当在体系中加入蛋白质时，荧光高分子被释放，蛋白质取代其吸附到金纳米表面，此时可再次检测到荧光信号［见图 7.12（a）］。

通过改变金纳米表面的配体及蛋白质的结构，得到不同的荧光信号，可以用于识别蛋白质［见图 7.12（b）］。这种由纳米粒子和聚合物组成的“化学鼻”在癌症的治疗方面有很大的发展前景。这种新的检测方法不但能够准确地检测出癌细胞样本的存在，而且能够识别原发癌和转移性癌症，未来极有可能成为癌症检测和治疗的革命性方法。

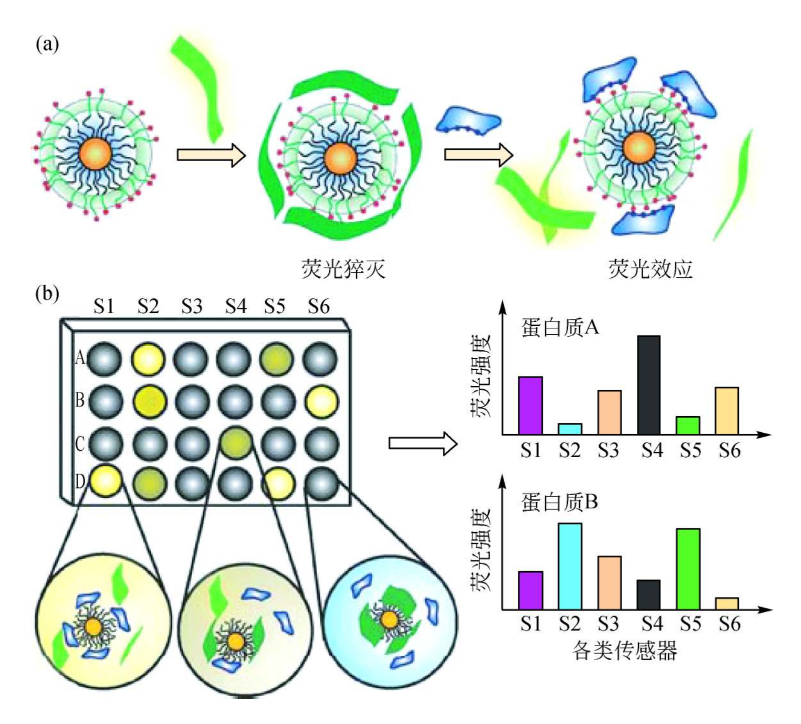


图 7.12　基于荧光高分子 – 金纳米与蛋白质相互作用的“化学鼻”传感器示意图

（a）金纳米吸附荧光高分子导致荧光猝灭，蛋白质的竞争吸附再次出现荧光

（绿色—荧光高分子；蓝色—蛋白质）

（b）不同结构蛋白质与吸附有荧光高分子的金纳米相互作用所得荧光信号

（S1 ~ S6 为不同结构配体保护的金纳米传感器）

参 考 文 献

[1] 许金钩，王尊本．荧光分析法．第三版．北京：科学出版社，2006.

[2] 薛奇．高分子结构研究中的光谱方法．北京：高等教育出版社，1995.

[3] Wang G C，Winnik M A，Schafer H J，Schmidt W. J Photochem，1986，33（3）：291-296.

[4] Winnik M A. Abstracts of Papers of the American Chemical Society，1986，192：179-182.

[5] Förster T. Energiewanderung. Angewandte Chemie，1948，60（1）：24-25.

[6] Dexter D L. J Chem Phys，1953，21（5）：836-850.

[7] Chang L P，Morawetz H. Macromolecules，1987，20（2）：428-431.

[8] Amrani F，Hung J M，Morawetz H. Macromolecules，1980，13（3）：649-653.

[9] Goldenberg M，Emert J，Morawetz H. J Amer Chem Soc，1978，100（23）：7171-7177.

[10] Mikes F，Morawetz H，Dennis K S. Macromolecules，1980，13（4）：969-971.

[11] Morawetz H. Science, 1988, 240 (4849): 172-176.
[12] Morawetz H, Kandania A. J Phys Chem, 1966, 70 (9): 2995.
[13] Oneill J J, Loebl E M, Kandania A, Morawetz H. J Polym Sci Part A: General Papers, 1965, 3 (12PA): 4201.
[14] Tao F F, Han J L, Gu Q, Teng C, Zou D W, Zhou D S, Xue G. Macromolecules, 2008, 41 (24): 9890-9895.
[15] Tao F F, Wang X L, Che B, Zhou D S, Chen W, Xue G, Zou D W, Tie Z X. Macromol Rapid Commun, 2008, 29 (2): 160-164.
[16] Jiang M, Qiu X P, Qin W, Fei L. Macromolecules, 1995, 28 (3): 730-735.
[17] Qiu X P, Jiang M. Polymer, 1994, 35 (23): 5084-5090.
[18] Jiang M, Li M, Xiang M L, Zhou H. Polymer Synthesis Polymer: Polymer Complexation. Berlin: Springer-Verlag Berlin, 1999.
[19] Winnik F M. Macromolecules, 1989, 22 (2): 734-742.
[20] Winnik F M, Regismond S T A. Colloids Surf A, 1996, 118 (1-2): 1-39.
[21] Ringsdorf H, Simon J, Winnik F M. Macromolecules, 1992, 25 (20): 5353-5361.
[22] Morawetz H. Acc Chem Res, 1994, 27 (6): 174-178.
[23] 叶晓东. 若干大分子问题的荧光研究. 博士论文. 合肥: 中国科学技术大学, 2006.
[24] Thierry B, Winnik F M, Merhi Y, Tabrizian M. J Amer Chem Soc, 2003, 125 (25): 7494-7495.
[25] Wang Y C, Winnik M A. Macromolecules, 1993, 26 (12): 3147-3150.
[26] Winnik M A. Curr Opin Colloid Interface Sci, 1997, 2 (2): 192-199.
[27] Feng J R, Winnik M A, Siemiarczuk A. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1998, 36 (7): 1115-1128.
[28] Priestley R D, Ellison C J, Broadbelt L J, Torkelson J M. Science, 2005, 309 (5733): 456-459.
[29] Lee H N, Paeng K, Swallen S F, Ediger M D. Science, 2009, 323 (5911): 231-234.
[30] Ediger M D. Annu Rev Phys Chem, 2000, 51: 99-128.
[31] Weeks E R, Crocker J C, Levitt A C, Schofield A, Weitz D A. Science, 2000, 287 (5453): 627-631.
[32] Weitz D A. Science, 2009, 323 (5911): 214-215.
[33] Shimomura O, Johnson F H, Saiga Y. J Cell Compar Physiol, 1962, 59 (3): 223-239.
[34] Cody C W, Prasher D C, Westler W M, Prendergast F G, Ward W W. Biochem, 1993, 32 (5): 1212-1218.
[35] Chalfie M, Tu Y, Euskirchen G, Ward W W, Prasher D C. Science, 1994, 263 (5148): 802-805.
[36] Prasher D C. Trends in Genetics, 1995, 11 (8): 320-323.
[37] Tsien R Y. Annu Rev Biochem, 1998, 67: 509-544.
[38] Shaner N C, Campbell R E, Steinbach P A, Giepmans B N G, Palmer A E, Tsien R Y. Nat

Biotech, 2004, 22 (12): 1567-1572.

[39] Zhang J, Campbell R E, Ting A Y, Tsien R Y. Nature Reviews Molecular Cell Biology, 2002, 3 (12): 906-918.

[40] Zhuang X W, Bartley L E, Babcock H P, Russell R, Ha T J, Herschlag D, Chu S. Science, 2000, 288 (5473): 2048.

[41] Munk P, Prochazka K, Tuzar Z, Webber S E. Chemtech, 1998, 28 (10): 20-28.

[42] Prochazka K, Bednar B, Mukhtar E, Svoboda P, Trnena J, Almgren M, J Phys Chem, 1991, 5 (11): 4563-4568.

[43] Wilhelm M, Zhao C L, Wang Y C, Xu R L, Winnik M A, Mura J L, Riess G, Croucher M D. Macromolecules, 1991, 24 (5): 1033-1040.

[44] Willard H H et al. Anal Chem, 1950, 22: 1194.

[45] You C-C, Vincent M. Rotello V M, et al. Nanotechnology, 2007, 2: 318-323.

第 8 章　研究表/界面结构的一种新型光谱技术——和频振动光谱

8.1　背 景 介 绍

表/界面的研究是一个多学科交叉的课题，需要用到多方面的知识，如材料物理、材料化学和表/界面物理化学等，其研究价值直接涉及多种应用领域，如电子材料、复合材料、金属防腐蚀，甚至生物探针和生物相容性等。表面一般是指物质与气体接触的界面；界面一般是指液/液、液/固或固/固的两相接触区域。物质的表/界面厚度一般有一个到几个分子层的尺寸。对固/固界面来说，形成的机理一般有化学成键、物理吸附、界面层过渡和氢键作用等。从化学角度讲，两相的化学结构是两相是否相容的关键，因为这是两相是否“愿意”接触的前提。因此，探测界面上存在的分子结构及其排列方式是研究高分子表/界面的一个核心问题。常规的一些表/界面研究技术，如常用的扫描电镜（scanning electron microscopy）观测断裂面形态、X 射线光电子能谱（X-ray photoelectron spectroscopy）、俄歇电子能谱（Auger electron spectroscopy）和 X 射线衍射（X-ray diffraction）等都需要探测断裂界面的化学组成，而材料断裂后界面产生的信号已经不是原位（*in situ*）的，界面的某些信号已经在断裂过程中丢失了。另外，上述的表征技术都会受到材料本体的干扰，本体的信号甚至会超过表/界面产生的信号。一般来讲高分子材料是光学透明的，只要采用合适的频率，在光路可以达到的地方，就会产生分子振动信号，所以光学表征是一种理想的无损检测技术。可以用作表/界面无损检测的主要技术有表面增强拉曼光谱（surface enhanced Raman spectroscopy，SERS）和反射–吸收式傅里叶变换红外光谱（reflection-absorption Fourier transform infrared spectroscopy，RA-FTIR），同样地，利用这些光学表征技术得到的信号也都会受到本体的干扰。因此，在研究高分子的表/界面时，选择合适的检测手段至关重要。最近二十年来，一种新颖的二阶非线性光学技术——和频振动光谱（sum frequency generation vibrational spectroscopy，SFG）发展迅速。由于这种表征技术本身所具有的表/界面选择性和对分子基团取向的敏感性，它迅速成为研究物质表/界面的一种有力工具。目前，和频振动光谱在高分子材料、小分子自组装、表面催化和生物材料的研究等方面都有广泛的应用。本章将主要介绍怎样利用和频振动光谱研究高分子表/界面的结构。

8.2　产生和频振动光谱的原理

自从 1987 年美国加州大学伯克利分校沈元壤等发表一系列用和频振动光谱探测有机分子表/界面结构的文章以来[1-3]，和频振动光谱已经发展了 23 年。和频振动光谱的原理在很多文献中都有介绍[4-17]。目前使用的实验设置有共向式和反向式，普遍使用的共向式和频振动光谱实验设置如图 8.1 所示。一束频率可调谐的红外光（ω_2）和一束频率固定的可见光（ω_1）在时间和空间上同时入射到表/界面区域。由于在表/界面处物质的对称性被打破，表/界面的二阶非线性极化率（$\chi^{(2)}$）不为零，从而产生和频信号，根据能量守恒关系，其频率为红外光和可见光的频率之和（$\omega=\omega_1+\omega_2$）；根据动量守恒关系，和频信号的出射角可由式（8.1）计算。

$$\frac{n_1\sin\theta_1}{\lambda_1}+\frac{n_2\sin\theta_2}{\lambda_2}=\frac{n\sin\theta}{\lambda} \tag{8.1}$$

式中：θ_1 和 θ_2 分别表示入射光 1 和 2 的入射角；θ 表示和频光的出射角；λ_1 和 λ_2 分别表示入射光 1 和 2 的波长；λ 表示和频光的波长；n_1、n_2 和 n 分别为界面上方物质在可见光、红外光及和频光频率处的折射率。

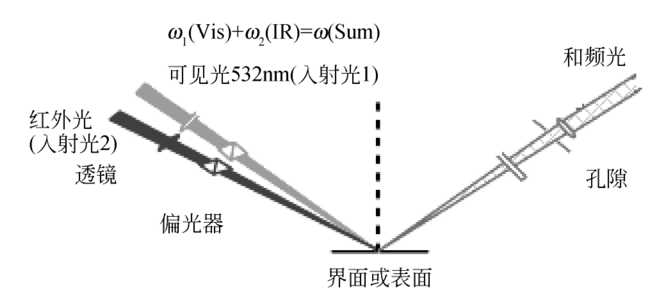


图 8.1　和频振动光谱实验示意图

和频振动发生的机理易于从分子振动能级的跃迁来理解。如图 8.2 所示，当红外光频率调谐至可产生分子振动跃迁时，分子吸收一个红外光子，振动能级从基态跃迁至激发态；由于可见光的作用，分子继续吸收一个可见光子，振动能级跃迁至虚拟态；从虚拟态回到基态，分子发射一个光子，其能量是红外光子加可见光子能量之和。因此和频振动过程可以看作一个红外吸收加一个反斯托克斯拉曼散射过程，只不过出射的和频信号方向是一定的。如果把光子与分子作用产生的诱导偶极矩用级数展开，可以得到：

$$\mu_{in}=\alpha_{ab}\cdot\boldsymbol{E}+\beta_{abc}:\boldsymbol{E}_1\boldsymbol{E}_2+\gamma_{abcd}\vdots\boldsymbol{E}_1\boldsymbol{E}_2\boldsymbol{E}_3+\cdots \tag{8.2}$$

式中：$\boldsymbol{E}_i$（$\boldsymbol{E}$，$\boldsymbol{E}_1$，$\boldsymbol{E}_2$，$\boldsymbol{E}_3$）代表了光电场；每一项电场前面的系数实际定义了

相对应的分子极化率，分别为分子极化率（α_{ab}）、一阶分子超极化率（β_{abc}）和二阶分子超极化率（γ_{abcd}）等。那么对应于和频振动过程，一阶分子超极化率（molecular hyperpolarizability）β_{abc}可写成红外跃迁偶极矩（μ_c）和α_{ab}对简正坐标（Q_q）微分的乘积。

$$\beta_{abc} = -\frac{1}{2\varepsilon_0\omega_q}\frac{\partial\alpha_{ab}}{\partial Q_q}\frac{\partial\mu_c}{\partial Q_q} \tag{8.3}$$

式中：ε_0 是介质的介电常数；ω_q 是产生红外振动的角频率。

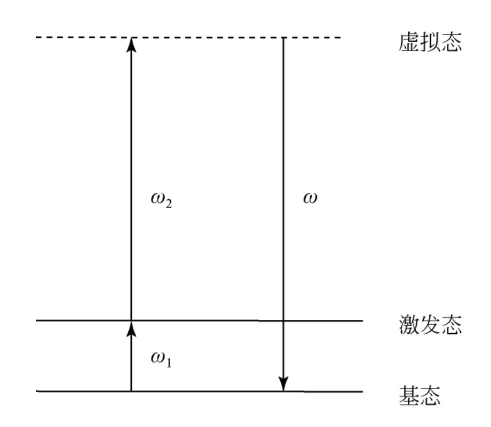


图 8.2　和频振动发生过程的分子能级变化示意图

8.2.1　和频振动光谱的表/界面选择性

从宏观角度来讲，在一次实验过程中获得的和频信号是一定表/界面区域所有一阶分子超极化率的加和，称为二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$（为简化起见，在不影响读者理解的情况下，下文中上标“$^{(2)}$”有时会省略)，如式（8.4a）和式（8.4b）所示。

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N_s\langle\beta_{abc}\rangle \tag{8.4a}$$

式中：N_s 是表/界面区域的分子密度。二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 是一个极化张量，经过反演对称操作后正负号改变，$\chi^{(2)}(-r) = -\chi^{(2)}(r)$；而具有中心对称性的物质经过反演对称操作后正负号不变，$\chi^{(2)}(-r) = \chi^{(2)}(r)$，因此具有中心对称性的物质 $\chi^{(2)}(r) = 0$；在物质的表/界面区域，对称性被打破，$\chi^{(2)}(r) \neq 0$，产生和频信号，这就是为什么和频振动光谱本身具有表/界面选择性的原因。这一界面选择性很容易从二阶非线性极化率是一阶分子超极化率加和的结果来理解，具有中心对称性的物质必然可以找到两个偶极子，这两个偶极子大小相等、方向相反，与拉曼极化率相乘然后加和的结果使二阶非线性极化率为零，称为电偶极子近似关系。

8.2.2　和频振动光谱分子取向的敏感性

在式（8.4a）中（“〈　〉”表示平均值），从分子超极化率 β_{abc} 计算二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 需要从分子坐标系变换到表/界面坐标系[18,19]。经由坐标变换，二阶非线性极化率可以写成分子超极化率和分子取向角的函数关系，如式（8.4b）所示。具体的函数关系取决于分子的对称性。如图 8.3 所示，一个对位双取代的苯环具有 C_{2v} 对称性。左图（a，b，c）坐标为分子坐标系，“c”轴方向定义为分子主轴方向；“a”轴方向定义为在苯环面内垂直于“c”轴的方向；“b”轴定义为垂直于苯环的方向。右图（x，y，z）坐标为表/界面坐标系。可以用三个欧拉取向角（ψ，θ，ϕ）来描述分子坐标系（a，b，c）和表/界面坐标系（x，y，z）的关系：ψ 定义为苯环绕 c 轴旋转的角度，即扭角（twist angle）；θ 定义为 c 轴和 z 轴之间的夹角，称为倾角（tilt angle）；ϕ 定义为苯环绕 z 轴旋转的角度，称为方位角（azimuthal angle）。

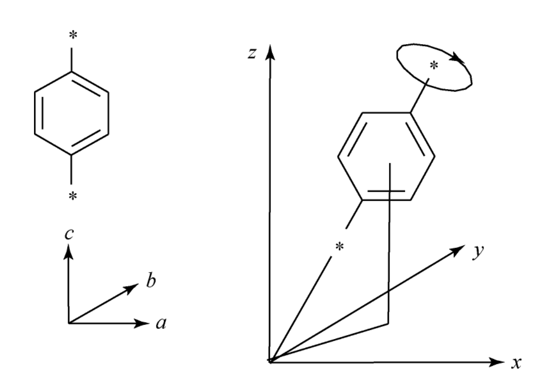


图 8.3　分子坐标［左，（a，b，c）］和表/界面坐标［右，（x，y，z）］的示意图
以对位苯环为例，三个欧拉取向角分别为 ψ，θ 和 ϕ；星号“*”表示在取代位置的原子

一般二阶非线性极化率可通过实验测得，分子超极化率的相对值可通过 *ab initio*、拉曼退偏率和单键加和的方法计算得到。在已知二阶非线性极化率和分子超极化率的情况下，根据坐标变化的公式［式（8.4b）］，即可以求得分子的取向角度。

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N_s f(\beta_{abc}, \psi, \theta, \phi) \tag{8.4b}$$

8.2.3　和频振动光谱的数据分析

和频振动光谱反射式实验设置（见图 8.1）中产生的和频信号强度如式（8.5）所示。

$$I(\omega)=\frac{8\pi^3\omega^2\sec^2\beta}{c^3 n_1(\omega_1)n_1(\omega_2)n_1(\omega)}\left|\chi_{\text{eff}}^{(2)}\right| I_1(\omega_1)I_2(\omega_2)AT \tag{8.5}$$

式中：c 为真空光速；$n_i(\omega_i)$ 为入射媒介在频率为 ω_i 时的折射率；ω 和 β 分别为产生的和频信号的频率和发射角；$I_1(\omega_1)$ 和 $I_2(\omega_2)$ 分别为入射的可见光和红外光的强度；T 为入射光的脉冲宽度；A 为两束入射光在表/界面区域的重叠面积。$\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ 是有效二阶非线性极化率，其表达式如式（8.6）所示[17]。

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)}=\chi_{\text{NR}}+F_{ijk}\chi_{ijk}^{(2)} \tag{8.6}$$

注意式（8.6）使用的是有效二阶非线性极化率（$\chi_{\text{eff}}^{(2)}$）。因为在实验中，除了分子振动的共振项（$\chi_{ijk}^{(2)}$）外，一般表/界面本身的非线性性质将产生一个不依赖于红外频率的常数非共振项（χ_{NR}）。χ_{NR} 和 $\chi_{ijk}^{(2)}$ 之间的相位将会明显改变得到的和频振动光谱的线形，很多情况下根据它们之间的相位差可以判断分子的绝对取向，即在表/界面区域指向上方还是下方。式（8.6）中，F_{ijk} 为菲涅耳系数，用来进行表/界面的光电场校正。共振项 $\chi_{ijk}^{(2)}$ 则是表/界面上可见光和红外光重叠区域所有分子超极化率的加和结果。当红外光扫描过分子振动频率范围时，共振信号出现，和频振动光谱线形通常可用 Lorentz 函数拟合，如式（8.7）所示。

$$\chi_{ijk}^{(2)}=\sum_q\frac{A_q}{\omega_2-\omega_q+i\Gamma_q} \tag{8.7}$$

式中：A_q，ω_q 和 Γ_q 分别为第 q 个振动模式的强度、频率和线宽。式（8.5）、式（8.6）、式（8.7）可产生直接用以拟合光谱的式（8.8）。

$$I(\omega)\propto\left|\chi_{\text{eff}}^{(2)}\right|^2=\left|\chi_{\text{NR}}+\sum_q F_{ijk}\frac{A_q}{\omega_2-\omega_q+i\Gamma_q}\right|^2 \tag{8.8}$$

根据式（8.3）和式（8.4），共振项 $\chi_{ijk}^{(2)}$ 实际上是描述光和物质相互作用的一个有 27 个分量的张量。表/界面一般是各向同性的，只有 4 个独立的二阶非线性极化率张量分量不为零，如式（8.9）所示[2]。

$$\chi_{xxz}=\chi_{yyz},\quad \chi_{xzx}=\chi_{yzy},\quad \chi_{zxx}=\chi_{zyy},\quad \chi_{zzz} \tag{8.9}$$

通过选择入射光与和频光的不同的偏振光组合，可以测得不同的二阶非线性极化率张量分量，如式（8.10a）~式（8.10d）所示[17]。

$$\chi_{\text{eff,ssp}}^{(2)}=L_{yy}(\omega)L_{yy}(\omega_1)L_{zz}(\omega_2)\sin\beta_2\chi_{yyz} \tag{8.10a}$$

$$\chi_{\text{eff,sps}}^{(2)}=L_{yy}(\omega)L_{zz}(\omega_1)L_{yy}(\omega_2)\sin\beta_1\chi_{yzy} \tag{8.10b}$$

$$\chi_{\text{eff,pss}}^{(2)}=L_{zz}(\omega)L_{yy}(\omega_1)L_{yy}(\omega_2)\sin\beta\chi_{zyy} \tag{8.10c}$$

$$\begin{aligned}\chi_{\text{eff,ppp}}^{(2)}=&-L_{xx}(\omega)L_{xx}(\omega_1)L_{zz}(\omega_2)\cos\beta\cos\beta_1\sin\beta_2\chi_{xxz}\\&-L_{xx}(\omega)L_{zz}(\omega_1)L_{xx}(\omega_2)\cos\beta\sin\beta_1\cos\beta_2\chi_{xzx}\\&+L_{zz}(\omega)L_{xx}(\omega_1)L_{xx}(\omega_2)\sin\beta\cos\beta_1\cos\beta_2\chi_{zxx}\\&+L_{zz}(\omega)L_{zz}(\omega_1)L_{zz}(\omega_2)\sin\beta\sin\beta_1\sin\beta_2\chi_{zzz}\end{aligned} \tag{8.10d}$$

式中：χ_{yyz}，χ_{yzy}，χ_{zyy}，χ_{xxz}，χ_{xzx}，χ_{zxx} 和 χ_{zzz} 是在表/界面坐标系（有时也叫做实验室坐标系）下不同的二阶非线性极化率张量分量。在表/界面坐标系下，z 轴方向选择为垂直于表/界面的方向，x 轴方向选择为在入射面内垂直于 z 轴的方向，y 轴方向选择为垂直于 xz 平面的方向（图 8.3）。$\chi^{(2)}_{\mathrm{eff,ssp}}$，$\chi^{(2)}_{\mathrm{eff,sps}}$，$\chi^{(2)}_{\mathrm{eff,pss}}$ 和 $\chi^{(2)}_{\mathrm{eff,ppp}}$ 是选择了不同偏振光组合 ssp，sps，pss 和 ppp 后在实验中测得的有效二阶非线性极化率（略去了共振项）。例如“ssp”组合，依照顺序分别是指“s”偏振的和频光、“s”偏振的可见光和“p”偏振的红外光。L_{ii}（$i=x$，y 或 z）是对应的菲涅耳系数；β，β_1 和 β_2 分别是和频光、可见光、红外光与表/界面法线的夹角（对可见光和红外光来说是入射角，对和频光来说是出射角）。反射式的菲涅耳系数可由式（8.11a）~式（8.11c）计算得到。

$$L_{xx}(\omega)=\frac{2n_1(\omega)\cos\gamma}{n_1(\omega)\cos\gamma+n_2(\omega)\cos\beta} \tag{8.11a}$$

$$L_{yy}(\omega)=\frac{2n_1(\omega)\cos\beta}{n_1(\omega)\cos\beta+n_2(\omega)\cos\gamma} \tag{8.11b}$$

$$L_{zz}(\omega)=\frac{2n_2(\omega)\cos\beta}{n_1(\omega)\cos\gamma+n_2(\omega)\cos\beta}\cdot\left(\frac{n_1(\omega)}{n'(\omega)}\right)^2 \tag{8.11c}$$

式中：n_1 和 n_2 分别为界面上方和下方媒介的折射率；$n'(\omega)$ 为表面或界面层的折射率；γ 为折射角。式（8.11a）至式（8.11c）既适用于入射的可见光和红外光，又适用于产生的和频光[17]。

在实际的光谱分析中，为了避免校正出射和频光的绝对强度［式（8.5）］，一般首先获得不同的偏振光组合光谱，在已知分子相对超极化率的情况下通过坐标变换将二阶非线性极化率写成欧拉取向角度的函数公式，然后通过求解方程来解出分子的取向角度。表/界面的所有分子取向角度完全一致（δ-分布）是一种理想情况，实际表/界面的分子取向不可能完全一致，一般可以采用分布函数来描述分子取向角度的分布宽度。文献中经常采用高斯分布来近似描述分子的取向分布[7,20]。例如，当分子取向角的平均值为 θ_0 并存在 σ 分布宽度时，经常在分子取向计算中用到的三角函数“$\cos\theta$”可以由式（8.12a）和式（8.12b）得到具有分布宽度后的表达式。式（8.12b）中 C 是归一化常数。

$$\langle\cos\theta\rangle=\int\cos\theta f(\theta)\sin\theta\mathrm{d}\theta \tag{8.12a}$$

$$f(\theta)=C\exp\left[-\frac{(\theta-\theta_0)^2}{2\sigma^2}\right] \tag{8.12b}$$

8.3　和频振动光谱研究高分子的表/界面

高分子材料的使用性能往往在很大程度上由其表/界面性质所决定，如润湿

性、润滑性、摩擦性、耐磨性、黏接性和相容性等。探测表/界面上的分子结构有助于从微观角度来理解这些宏观性能产生的机理，为进一步建立结构－性能的有效关联提供理论指导。从 8.2 节的介绍我们知道了和频振动光谱作为一种具有界面选择性和取向敏感性的光谱技术，能够从分子水平上提供高聚物表/界面的结构细节。

8.3.1 高分子/空气界面

这一部分主要介绍和频振动光谱在研究聚乙烯（polyethylene，PE）、聚丙烯（polypropylene，PP）、聚苯乙烯（polystyrene，PS）和聚甲基丙烯酸甲酯（polymethylmethacrylate，PMMA）等高分子/空气界面结构的研究。样品制备方法有溶液铸膜（solution cast）和旋转涂膜（spin coating）法，基底有熔融二氧化硅片和棱镜（fused silica window and prism）、氟化钙晶片和棱镜（CaF_2 window and prism）以及蓝宝石棱镜（sapphire prism）。通常在进行实验之前，需要将样品在玻璃化转变温度之上退火以去除热历史。

PE 和 PP 等聚烯烃代表了化学组成最简单的一类高分子，也是目前应用最广泛的一类高分子材料。Somorjai 等研究了低密度聚乙烯（LDPE）、超高相对分子质量聚乙烯（UHMWPE）、商用低密度聚乙烯（CLDPE）、无规聚丙烯（APP）、等规聚丙烯（IPP）以及商用等规聚丙烯（CIPP）等的表面结构[21－23]。他们发现，尽管不同 PE 样品的红外和拉曼光谱基本相似，但是它们的和频振动光谱却相差甚远，表明尽管体相结构基本相似，但表面结构却大不相同。如图 8.4（a）所示，LDPE 在 2851 cm^{-1} 和 2926 cm^{-1} 处的谱峰分别归属于亚甲基的对称和反对称伸缩振动，较大的峰宽表明 LDPE 的表面分子链是无规排列的[21]。对于 UHMWPE 而言，亚甲基的对称伸缩振动峰和反对称伸缩振动峰却相对尖锐且移动到高频的 2862 cm^{-1} 和 2942 cm^{-1} 处，表明在 UHMWPE 表面亚甲基具有更高比例的顺式构象，这是由于排列紧密的结晶分子链在表面有序折叠，从而形成较高表面密度的顺式构象亚甲基引起的。另外，分子链排列紧密会导致力场增强，造成峰位向高频移动[21]。CLDPE 的和频振动光谱主要存在 2822 cm^{-1} 和 2880 cm^{-1} 两个谱峰，分别对应于甲氧基的对称和反对称伸缩振动，考虑到商用聚乙烯中通常添加一些含甲氧基的小分子稳定剂，这两个谱峰应归属于稳定剂的甲氧基，表明这种稳定剂易于聚集在 PE 的表面[21]。同样，不同 PP 样品的红外及拉曼光谱相似，而和频振动光谱差别很大。如图 8.4（b）所示，对于 IPP，2845 cm^{-1} 和 2929 cm^{-1} 处的谱峰分别归属于亚甲基的对称和反对称伸缩振动，而 2880 cm^{-1} 和 2965 cm^{-1} 处的谱峰分别归属于甲基的对称和反对称伸缩振动[21]。相比于 IPP，APP 在 2843 cm^{-1} 处的谱峰要相对弱些，APP 的高频区只有一个 2939 cm^{-1} 处的峰，应归属于甲基对

称伸缩振动和弯曲振动倍频的费米共振[21]。APP 甲基和亚甲基的平均取向角分别为 30°和 59°左右，这表明主链趋向于平躺在表面上，而甲基则指向表面之外[21]。对于 IPP，甲基和亚甲基的平均取向角分别为 55°和 58°，可以认为其分子链形成 3_1 螺旋结构，并近似平躺在表面上，每个螺旋中的三个甲基均相差 120°，其中一个甲基指向体相，另两个甲基指向表面之外[21]。对于 CIPP，谱图仍然由添加剂的特征峰所支配，表明商用树脂中的小分子添加剂确实易于在表面富集。

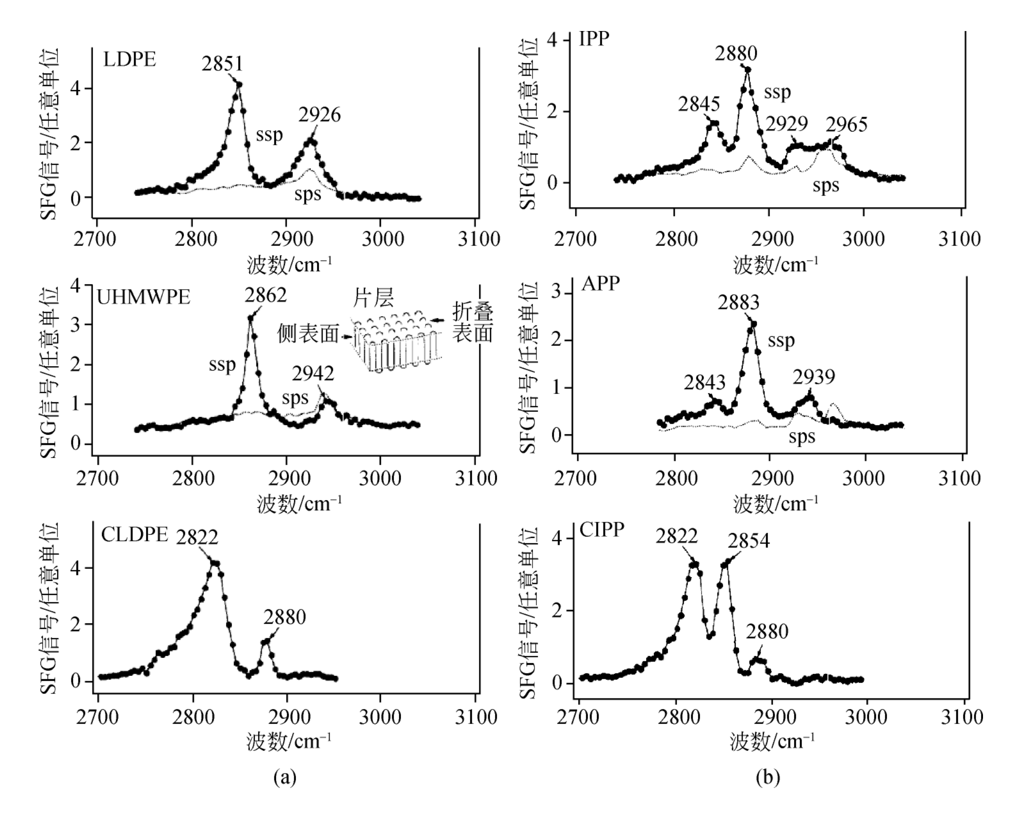


图 8.4　不同 PE（a）和 PP（b）的和频振动光谱

经允许引自：*Chem. Phys. Lett.*，1997，281：394-400. Copyright 1997 Elsevier B. V.

Chen 等研究了聚甲基丙烯酸甲酯表面在 C—H 伸缩振动频率范围内的不同偏振组合的和频振动光谱[24]。如图 8.5 所示，ssp 下的 2955 cm^{-1} 的强峰归属于酯甲基的对称伸缩振动。在 sps 和 ppp 的偏振组合下出现两个谱峰，2990 cm^{-1} 处的谱峰可能是由酯甲基和 α-甲基反对称伸缩振动引起的，3016 cm^{-1} 处的谱峰应归属于酯甲基反对称伸缩振动。通过偏振取向分析，Chen 等得出，侧链的酯甲基伸向空气一面，趋于“站立”在表面上，而 α-甲基趋于“平躺”在表面上，聚

甲基丙烯酸甲酯的高表面张力和亲水性来源于侧链的酯甲基在表面的相对有序排列[24]。

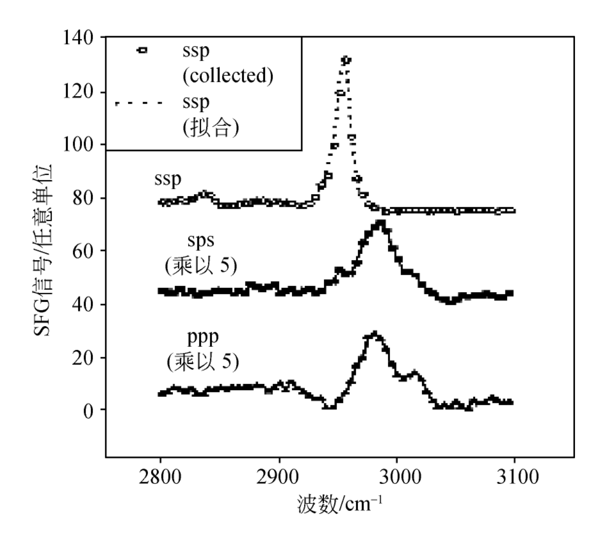


图 8.5　PMMA/空气界面的 ssp，sps 和 ppp 光谱

经允许引自：*J. Phys. Chem. B*，2001，105：12118-12125. Copyright 2001 American Chemical Society

8.3.2　高分子/水界面

Chen 等用和频振动光谱研究了侧基链长不同的一系列聚甲基丙烯酸酯类物质在水环境下的表面重构[10,25,26]。图 8.6（a）显示的是 Chen 等研究的 PMMA 表面接触水之后和频振动光谱的变化（表面、与水的界面、与水分离之后）[25]。这三种状态的 ssp 和 sps 谱图基本类似，不同之处在于 PMMA/空气界面及PMMA/水界面和频振动光谱的强度，强度的差异主要是因为这两种界面的菲涅耳系数不同，如果将菲涅耳系数考虑进去，表/界面这三种状态的酯甲基二阶非线性极化率将基本一致，说明 PMMA 与水接触之后，其表面结构几乎没有改变，酯甲基依然“站立在”界面上并指向水一侧。当聚甲基丙烯酸酯类的侧链有 4 个碳时(直链)，如图 8.6（b）所示，聚甲基丙烯酸丁酯［poly(*n*-butylmethylacrylate)，PBMA］表面接触水之后和频振动光谱发生显著变化（表面、与水的界面、与水分离之后）[26]。在空气中，ssp 光谱主要是由酯基侧链的端甲基在 2875 cm^{-1}的对称伸缩振动峰和 2940 cm^{-1}的费米共振峰构成，而在水中 ssp 光谱出现的主要是端甲基在 2960 cm^{-1}的反对称伸缩振动峰；sps 光谱无论在空气中还是在水中主要出现的都是端甲基在 2960 cm^{-1}的反对称伸缩振动峰。这些结果表明在空气中 PBMA 侧链端甲基倾向于直立在表面上，而在水中侧链端甲基倾向于平躺在界面

上。与水分离之后 ssp 和 sps 光谱都能立刻恢复，说明这种表面结构的变化是可逆的。Chen 等的研究进一步发现，侧链有八个碳的（直链）聚甲基丙烯酸辛酯［poly（*n*-octyl methylacrylate），POMA］，与水接触再与水分离后在实验室的时间范围内（以小时计）发生不可逆的表面重构[26]。当 POMA 与水接触后，其和频信号立即消失，当样品从水中移出后，和频信号重新出现，但与接触水之前的和频信号完全不同。Chen 等认为这是因为 POMA 的玻璃化转变温度比较低（约 -20℃），其主链在常温下运动能力很强，与水接触后，界面上的分子主链在水分子的作用下发生无规重构，因而不能产生特征和频信号。与水分离后，POMA 表面分子链的松弛滞后于实验室的时间尺度，所以观测表面结构回复不到与水接触之前的状态。有意思的是，侧链有十八个碳（直链）的聚甲基丙烯酸十八酯［poly（*n*-octadecyl methacrylate），PODMA］的表面与水接触前后表面重构是可逆的，Chen 等认为这是由于 PODMA 的分子链松弛时间远小于实验室的观测时间尺度，表面重构在瞬间完成，所以观测不到表面松弛的中间状态[10]。

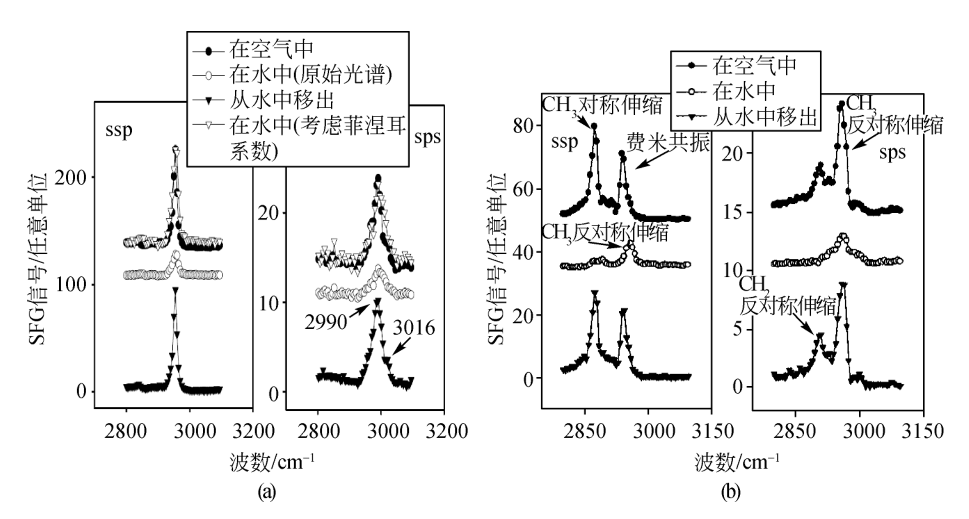


图 8.6　PMMA（a）和 PBMA（b）与水接触后 ssp 和 sps 光谱的变化

经允许引自：*J. Am. Chem. Soc.*，2001，123：9470-9471. Copyright 2001 American Chemical Society

Chen 等的另一个研究是研究不同的硅烷偶联剂在聚合物界面上的取向情况[27-31]。不同的硅烷偶联剂（如两个端基或主链不同）在界面上的排列取向也不同，像含氨基的硅烷偶联剂甚至可以扩散到 PMMA 本体之中，根据 SFG 光谱特征峰强度的变化可以计算含氨基的硅烷偶联剂的扩散系数[28]。

Ye 等研究了具有生物相容性的聚丙烯酸甲氧基乙酯［poly-(2-methoxyethyl acrylate)，PMEA］与水接触后的界面，他们发现羰基的伸缩振动在 PMEA 与水接触后红移了 18 cm^{-1}，认为是由于羰基与水形成氢键的原因[32]。除此以外，

Richter 等研究了 PS 与表面能不同的液体接触后表面结构的变化，他们发现当 PS 表面接触低表面能液体时，苯基在 PS/液体界面的取向与苯基在 PS/空气界面的取向类似，当 PS 表面接触高表面能液体时，苯基在 PS/液体界面的取向发生显著变化[33]。

环氧树脂和苯酚树脂是经常用于电子封装材料配方的两类树脂，红外光谱显示这两类树脂都具有高吸水性[34]。一般封装材料在吸水之后性能都会变差，严重的会引起电子器件的失效，因此很有必要研究水分是怎样吸附在表面然后扩散至材料内部的。卢晓林等研究了暴露在潮湿空气下含双环戊二烯结构的环氧树脂（dicyclopentadiene-modified epoxy resin，DCPD）、联苯型环氧树脂（biphenyl-type epoxy resin，BPE）和联苯型苯酚树脂（biphenyl-type phenolic resin，BPP）表面结构的变化（结构式见图 8.7），发现前两种环氧树脂的表面结构暴露在潮湿空气中结构并没有变化，而联苯型苯酚树脂在吸收水分后表面发生重构[34]。

DCPD

75%(质量分数)

\+

25%(质量分数)

BPE

BPP

图 8.7　DCPD、BPE 和 BPP 树脂的结构式

DCPD 与空气界面在 2600 cm^{-1}到 3600 cm^{-1}的频率范围内只有 ssp 光谱有共振信号，在 2864 cm^{-1}和 2918 cm^{-1}位置出现亚甲基的伸缩振动峰，在 3000 cm^{-1}和 3060 cm^{-1}位置出现微弱的苯环振动信号（图 8.8）。卢晓林等推测亚甲基的伸缩振动峰应来自环戊二烯基上伸向空气一面的桥接亚甲基，环氧基有可能在界面处伸向树脂本体一面[34]。BPE 与空气界面的光谱未出现共振信号，说明在 BPE 与空气界面可能由"平躺"的 BPE 分子构成。这两种树脂暴露在潮湿空气中 SFG 光谱没有发生变化，说明水分子和伸向树脂本体的环氧基作用，并没有改变这两种树脂最外层的分子结构。有意思的是苯酚树脂 BPP 表面吸附水分后光谱发生显著变化，如图 8.9 所示，无论吸水前还是吸水后和频振动光谱中都出现了亚甲基、苯环和羟基的信号。吸附水分前，ssp 光谱中亚甲基的费米共振（2916 cm^{-1}）明显大于苯酚基团上苯环的 ν_2 振动模式（或全对称伸缩振动，3063 cm^{-1}）；吸附水分后，亚甲基的费米共振（2916 cm^{-1}）明显小于苯酚基团上苯环的 ν_2 振动模式（或全对称伸缩振动，3063 cm^{-1}），而且 ssp 光谱和 ppp 光谱中苯酚基团的羟基振动峰位均从 3540 cm^{-1}移动到低频的 3520 cm^{-1}，而且振动峰变宽。

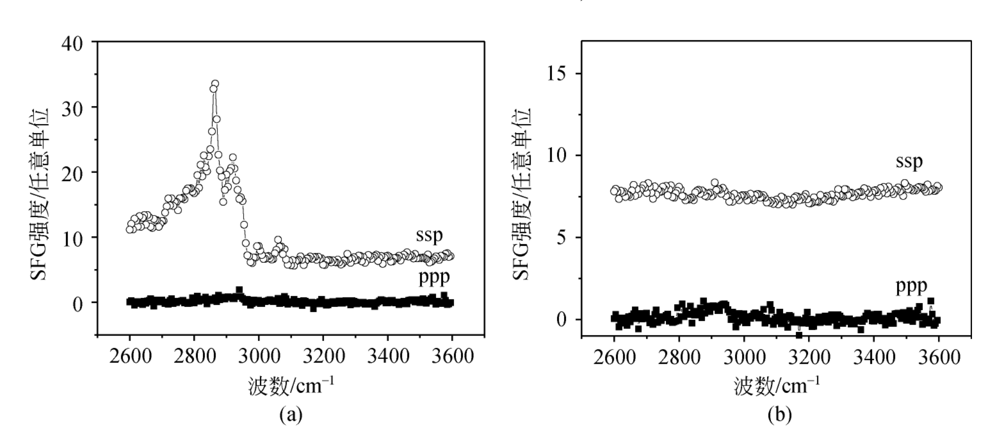


图 8.8　（a）DCPD 和（b）BPE 与空气界面的 ssp 和 ppp 谱图

经允许引自：*J. Phys. Chem. B*，2009，113：12944-12951. Copyright 2009 American Chemical Society

卢晓林等采用单键加和法计算了苯环的 ν_2 和 ν_{7b} 振动模式的相对分子超极化率，从而对苯酚苯环的取向进行了定量的分析（见附录 A）[34]。当 BPP 树脂表面还未吸附水分子时，表面上苯酚羟基之间形成氢键，苯酚苯环在 BPP 树脂表面倾向于"平躺"，取向角较大；当 BPP 树脂表面吸附了水分子时，苯酚羟基和水分子之间形成氢键，苯酚苯环在 BPP 树脂表面倾向于"站立"，取向角较小，如图 8.10所示。而且，BPP 树脂表面吸附水分子之后取向角分布变宽，说明苯酚羟基和水分子之间可形成不同的氢键构象，这与羟基的和频振动峰在表面吸附水

分子后变宽的实验事实一致[34]。卢晓林等还发现这一吸附过程是可逆的。

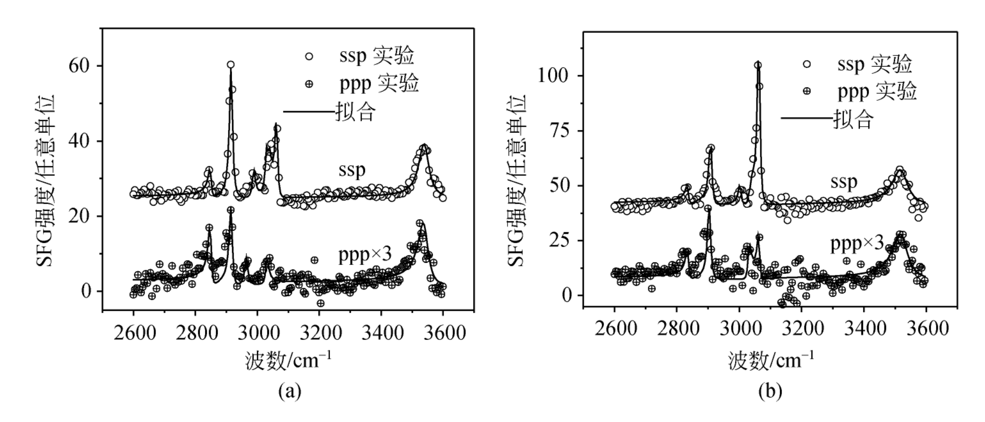


图 8.9　BPP 树脂表面暴露于潮湿空气前（a）后（b）ssp 和 ppp 光谱的变化（22℃，40% 相对湿度，1h）

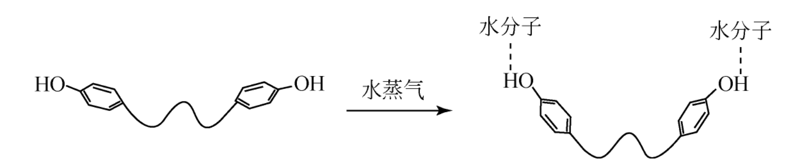


图 8.10　BPP 树脂在吸附水分子前后苯酚苯环的空间构象

8.3.3　包埋的高分子/固体界面

PS 的苯环侧基有五种芳环的简正振动模式，共振频率分别约为 3084 cm^{-1}，3069 cm^{-1}，3057 cm^{-1}，3036 cm^{-1}，3024 cm^{-1}，且均具有红外和拉曼活性[35]。Dhinojwala 等将 PS 薄膜制备在蓝宝石棱镜（折射率大于 PS）基底上，调节入射光的角度，选择性地在 PS/空气或棱镜/PS 界面上实现入射光的全反射（实验设置见图 8.11），这样可以选择性地得到 PS/空气或棱镜/PS 界面上的苯环和频振动光谱信号[35]。根据 ν_2 和 ν_{7b} 这两个简正振动模式的相对比值，Dhinojwala 等推断出苯基在 PS/空气界面上采取近似“站立”的构象，而在棱镜/PS 界面上采取近似“躺下”的构象。此外 Dhinojwala 等采用这种设置还分析了 PS 和一种梳状的乙酸乙烯酯类共聚物界面的结构[36]。

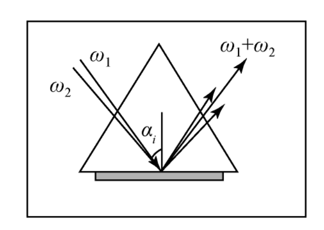


图 8.11　Dhinojwala 等所采用的全反射实验设置

Richter 等将 PS 薄膜旋涂制备在特制的 SiO_2/Si

薄片上，得到了 ssp 和 sps 偏振模式的和频振动光谱，得出苯环侧基在 PS 表面分布有序，PS/SiO_2/Si 谱图与另一苯基硅氧烷自组装单分子层（self assembled monolayer，SAM）的和频振动光谱极为相似，表明 PS 薄膜的表面结构与自组装单分子层的表面结构相似[37]。Richter 等的分析得出 PS 表面的苯环侧基指向空气一面，结合界面层分子密度不断下降的事实，Richter 等认为苯环侧基的这种取向的原因或者是为了获得更多的自由体积，或者这是一种较低自由能的构象。Richter 等的另一个实验是将同样厚度的 PS 薄膜制备在旋涂法得到的不同厚度的氢基倍半硅氧烷（hydrogen silsesquioxane spin-on glass，SOG）/金基底上，当改变 SOG 厚度，也即改变 PS/空气和 PS/SOG 界面的菲涅耳系数。当调节 SOG 厚度的时候，可以选择性地得到 PS/空气或 PS/SOG 界面的和频振动光谱信号，他们发现在 PS/SOG 界面上苯基是朝向 SOG 一面的，即远离 PS 本体[38]。Richter 等还发现用 UV-臭氧改性后的 SOG 表面与 PS 的黏接性能变好，和频振动光谱显示苯环在 PS/改性 SOG 界面处的取向改变，这被认为是改性 SOG 表面上的羟基与苯环的 π 电子云形成氢键所致[39]。

Chen 等研究了 PBMA/PS 的界面，发现侧链端甲基的取向角位于 PBMA/空气和 PBMA/水界面的端甲基取向角之间，他们推测这是由于端甲基与苯基的排斥作用小于端甲基与水分子的排斥作用造成的[40]。Chen 等还研究了聚乙二醇和聚丙二醇与 PMMA、PS 和二氧化硅基底之间的分子结构，发现界面的分子结构取决于两相之间的相互作用[41－43]。Ye 等比较了 PMEA/空气和 PMEA/PS 的界面，发现 PMEA 的甲氧基在两种不同的界面上取向近似一样[44]。除此以外，Somorjai 小组还研究了 PMMA 和 PBMA 与蓝宝石界面在压力下的界面结构变化[45,46]。

8.3.4　高分子/金属界面

卢晓林等采用了两种不同的和频共振实验样品设置分别研究了聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）和聚丙烯酸甲酯（PMA）与金属银（Ag）之间的界面[47,48]。如图 8.12 所示，一种是一层旋转涂覆（spin-coated）在银基底上的 PMMA 薄膜[47]，另一种是夹心在二氧化硅片和银基底之间的一层 PMA 薄膜[48]。采用第一种实验设置得到的一系列不同厚度 PMMA 的 ssp 光谱如图 8.13 所示，随着PMMA 厚度的变化，ssp 光谱出现了显著的干涉光谱。卢晓林等认为制备在银基底上的 PMMA 薄膜，实际上存在 PMMA/空气和 PMMA/银两个界面，两个界面的对称性都被打破，因此实验得到的是混合了 PMMA/空气界面、PMMA/银界面和非共振项的混合光谱。为了从这些混合的光谱中拟合出 PMMA/银的 ssp 界面光谱，应采用包括两层界面信号的公式（8.13）[47]。

$$I(\omega) = C\left|F_{yyz}^{\text{surface}}\chi_{yyz}^{\text{surface}}e^{i\varphi} + F_{yyz}^{\text{interface}}\chi_{yyz}^{\text{interface}} + \chi_{\text{NR}}e^{i\phi}\right|^2 \tag{8.13}$$

式中：$F_{yyz}^{\mathrm{surface}}$ 和 $F_{yyz}^{\mathrm{interface}}$ 为 PMMA/空气界面和 PMMA/银界面的菲涅耳系数的绝对值；φ 为 PMMA/空气界面和 PMMA/银界面的相位差，ϕ 为非共振项和 PMMA/银界面的相位差；C 为归一化常数（针对的具体分析见本章附录 B）。改变薄膜厚度，等于在公式中改变两层界面的菲涅耳系数和相位，因此才出现了随厚度变化的干涉光谱（图 8.13）。卢晓林等用上述公式拟合 PMMA 的 ssp 光谱，得到了 PMMA/银界面的 ssp 光谱，发现与在 PMMA/空气界面的酯甲基相比，在 PMMA/银界面的酯甲基取向角更大，酯甲基更朝向 PMMA/银界面倾斜（图 8.14）。

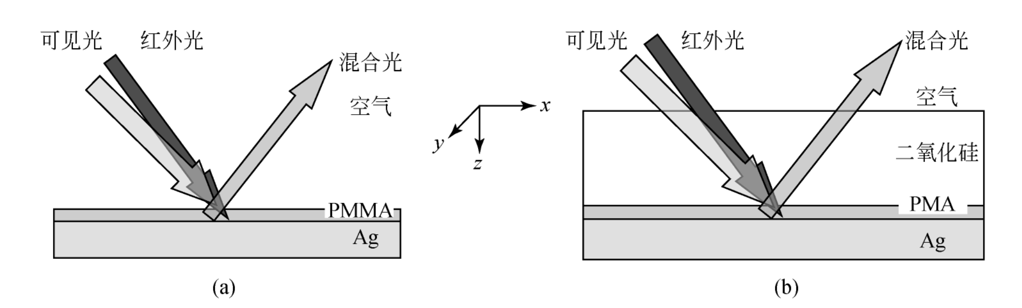


图 8.12　两种不同 SFG 实验的样品设置

（a）PMMA 薄膜旋涂在银基底上；（b）PMA 薄膜夹心在二氧化硅片和银基底之间

经允许引自：*Macromolecules*，2008，41：8770-8777；*Macromolecules*，2009，42：9052-9057.

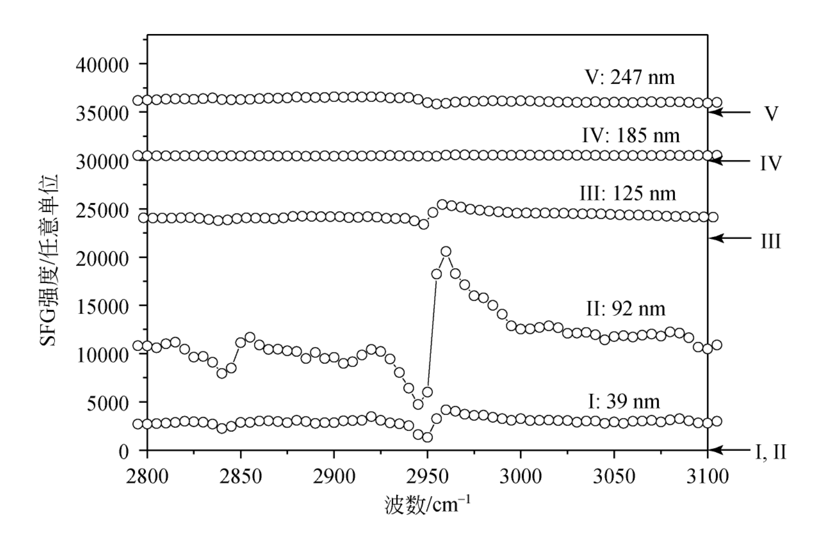


图 8.13　在银基底上不同厚度的 PMMA 薄膜的 ssp 光谱，

箭头所示为对应的纵坐标基线

经允许引自：*Macromolecules*，2008，41：8770-8777.

图 8.14　酯甲基在 PMMA/空气和 PMMA/银界面处取向示意图

经允许引自：*Macromolecules*, 2008, 41：8770-8777. Copyright 2008 American Chemical Society

不同厚度夹心结构的 PMA 薄膜的 ssp 和频振动光谱如图 8.15 所示[48]。随着厚度的变化，ssp 和频振动光谱的特征峰并未发生显著变化，其光谱主要是由一个位于 2955 cm^{-1} 波数的酯甲基对称伸缩振动的强负峰构成，并且这个峰强度基本不随 PMA 薄膜厚度的变化而变化，这与直接涂覆在银基底上的 PMMA 薄膜 ssp 和频振动光谱强度随厚度发生显著变化的情况不同。同样地，对于夹心结构的 SiO_2/PMA/银体系，理论上 SiO_2/PMA 界面和 PMA/银界面都能产生和频信号。对 ssp 偏振光组合来说，有效二阶非线性极化率为

$$\chi_{\mathrm{eff,ssp}}^{(2)} = F_{yyz}^{\mathrm{SiO_2/PMA}} \chi_{yyz}^{\mathrm{SiO_2/PMA}} + F_{yyz}^{\mathrm{PMA/Ag}} \chi_{yyz}^{\mathrm{PMA/Ag}} + \chi_{\mathrm{ssp}}^{\mathrm{NR}} \tag{8.14}$$

式中：$F_{yyz}^{\mathrm{SiO_2/PMA}}$ 和 $F_{yyz}^{\mathrm{PMA/Ag}}$ 分别为 SiO_2/PMA 界面和 PMA/银界面的菲涅耳系数；$\chi_{yyz}^{\mathrm{SiO_2/PMA}}$ 和 $\chi_{yyz}^{\mathrm{PMA/Ag}}$ 分别为 SiO_2/PMA 界面和 PMA/银界面的二阶非线性极化率；$\chi_{\mathrm{ssp}}^{\mathrm{NR}}$ 为主要产生于银表面的非共振项。

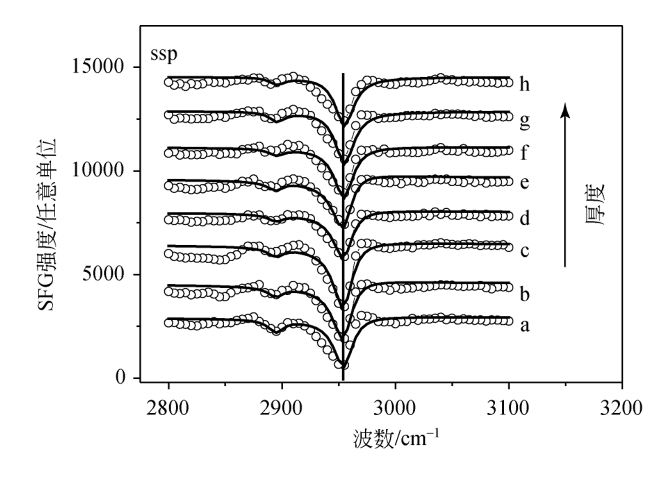


图 8.15　不同厚度夹心结构的 PMA 薄膜的 ssp 和频振动光谱

a，b，c，d，e，f，g 和 h 样品厚度分别为 19nm，25nm，41nm，67nm，89nm，111nm，136nm 和 153nm

经允许引自：*Macromolecules*, 2009, 42：9052-9057. Copyright 2009 American Chemical Society

卢晓林等计算了 SiO_2/PMA 界面和 PMA/银界面的 $|F_{yyz}^{SiO_2/PMA}|$ 和 $|F_{yyz}^{PMA/Ag}|$，如图 8.16 所示（计算见附录 C）。$|F_{yyz}^{SiO_2/PMA}|$ 随 PMA 薄膜厚度的变化而变化，从 0 到约 80 nm 单调增加，从 80nm 到约 160 nm 单调减少。$|F_{yyz}^{PMA/Ag}|$ 随 PMA 薄膜厚度基本不变，这是由于 PMA 和 SiO_2 的折射率相似，在 SiO_2/PMA 界面和 PMA/银界面之间光不会强烈地多次来回反射，到达 PMA/银界面的光电场基本不随 PMA 厚度而变，结果是产生常量的界面和频输出信号。卢晓林等推断，图 8.15 中随 PMA 薄膜厚度基本不变的酯甲基对称伸缩振动应来自于 PMA/银界面，因为和计算的 PMA/银界面的菲涅耳系数明显吻合。如果图 8.15 中的和频信号既来自于 PMA/银界面又来自于 SiO_2/PMA 界面，应观测到随厚度强烈变化的干涉光谱，这与图 8.15 的随厚度基本不变的和频振动光谱不符。

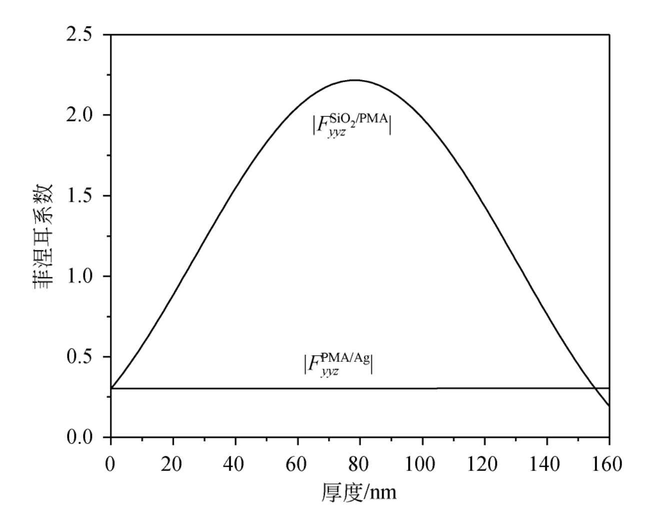


图 8.16　SiO_2/PMA 界面和 PMA/银界面菲涅耳系数绝对值随 PMA 薄膜厚度的变化

经允许引自：*Macromolecules*，2009，42：9052-9057. Copyright 2009 American Chemical Society

已有文献报道了在金属表面产生的非共振项和共振信号产生的干涉效应[49]，根据非共振项和共振信号产生的相位差可以推断分子基团的绝对取向（在界面朝上或朝下）[49,50]。卢晓林等做了一个对比实验，在银基底上用 3-巯基丙酸甲酯（methyl 3-mercaptopropionate，MMP）制备了一层自组装单层膜，其 ssp 和频振动光谱的酯甲基对称伸缩振动出现为一个负峰（图 8.17），而图 8.15 中 PMA/银界面上的酯甲基对称伸缩振动也出现为一个负峰，且具体的相位差都约为 1.4。如果 MMP 分子自组装单层膜的酯甲基朝向空气一面，即远离银基底一面，则 PMA/银界面上的酯甲基也应远离银基底一面，朝向 PMA 本体，如图 8.18 所示。

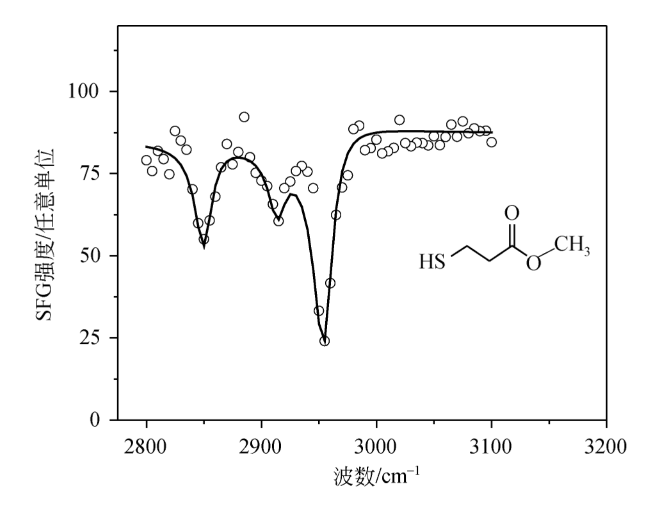


图 8.17　MMP 在银基底上自组装单层膜的 ssp 和频振动光谱

经允许引自：*Macromolecules*，2009，42：9052-9057. Copyright 2009 American Chemical Society

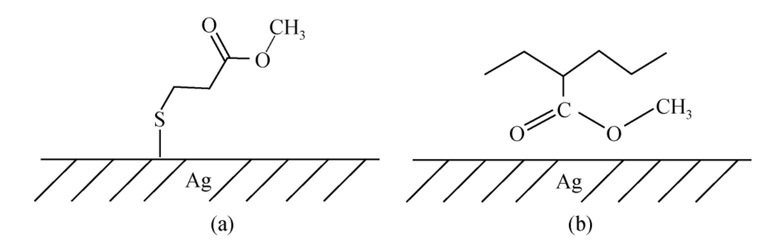


图 8.18　MMP 自组装单层膜（a）和 PMA/银界面上（b）酯甲基的绝对取向示意图

经允许引自：*Macromolecules*，2009，42：9052-9057. Copyright 2009 American Chemical Society

8.3.5　高分子表/界面的相转变

Somorjai 和 Shen 等首次报道了利用和频光谱检测无规聚丙烯（atactic polypropylene，APP）和等规聚丙烯（isotactic polypropylene，IPP）的表面玻璃化转变（glass transition）[51]。他们用亚甲基和甲基对称伸缩振动峰强度比值随温度变化曲线的转折区域来表征玻璃化转变温度（T_g）区间，发现发生表面玻璃化转变的温度区间与本体玻璃化转变温度区间没有什么区别，低于 T_g 时表面分子链更有序，而且由于玻璃化转变是无定形高分子的性质，SFG 光谱显示 APP 比 IPP 的表面玻璃化转变更为明显[51]。

Shen 等报道了通过定向摩擦（rubbing）使表面分子取向的聚乙烯醇（polyvinyl alcohol，PVA）样品在不同温度下松弛的和频振动光谱[52]。他们认为摩擦

造成的表面各向异性（源于分子取向）只有在玻璃化转变温度以上才能松弛回复到各向同性的状态，实验结果证实在 PVA 本体玻璃化转变温度区间，各向异性的 PVA 表面逐渐回复到各向同性的状态，因此 Shen 等认为 PVA 表面和本体的玻璃化转变温度是一致的[52]。

Dhinojwala 等用和频振动光谱研究了长链烃为侧基的聚丙烯酸酯类（polyacrylates，PA）的表/界面随温度的相转变过程[53-55]。他们发现在 PA/空气表面存在两个转变，一个略高于主链的熔融转变（T_m），对应于结晶态（crystalline）侧链向近晶态侧链（smectic-like）的结晶熔融转变（T_{s1}）；另一个在 T_m 以上 10℃到 20 ℃，对应于近晶态侧链向无序状态转变（T_{s2}）。Dhinojwala 等认为表面自由能在形成有序侧链时起到了主导作用，因为有序侧链的排列方式能最大限度地让表面自由能较低的端甲基而不是表面自由能较高的亚甲基暴露于空气[53]。Dhinojwala 等发现在 PA/蓝宝石和 PA/PS 界面处只存在一个 T_m 转变，T_{s1} 和 T_{s2} 转变消失，造成这种现象的原因被认为是由于极性较大的蓝宝石表面或苯环与 PA 相互作用的结果阻碍了有序侧链的形成[53,54]。

Chou 等用和频振动光谱研究了无规 PMMA 的表面松弛过程，发现 PMMA 表面存在两个松弛温度区间，一个在 107℃左右，对应于本体的玻璃化转变温度（α-松弛）；另一个在 67℃左右，处于主链 α-松弛和侧链酯甲基的 β-松弛温度之间，因此 Chou 等认为目前不能认定这是哪一种松弛[56]。

8.4 展望和频振动光谱的未来

除了在高分子表/界面领域，和频振动光谱在表面催化[57-67]、生物过程[68-85]、自组装单层膜[86-97]、小分子液体[13,98-110]和离子液体[111-125]等的研究中都得到了广泛的应用。因为这项表征技术固有的优点——界面选择性和取向敏感性，越来越多的科学家将这项技术应用于自己的研究领域。可以想像，凡是与表/界面有关的科学问题，和频振动光谱都有可能从分子角度提供丰富的结构信息，因此，和频振动光谱将在今后数十年应用于更多的研究领域。因为和频振动光谱，更多的新实验现象和理论解释将不断得到报道。

附录 A 单键加和法计算对位取代苯环 ν_2 和 ν_{7b} 振动模式的相对分子超极化率

对位取代苯环的 ν_2 和 ν_{7b} 两种简正振动模式的分子超极化率的比值可以通过单键加和法来得到[7,19]。如图 8. S1 所示，分子坐标系定义为（a，b，c）体系，c 轴定义为平行于 C—O 分子主轴的方向，b 轴定义为垂直于苯环的方向，a 轴定

义为在苯环面内垂直于 c 轴的方向。以苯环上的 C—H 单键 r1 为例，“∥”表示沿着 C—H 单键的方向，“⊥in”表示在苯环面内垂直于 C—H 单键的方向，“⊥out”表示垂直于苯环的方向。

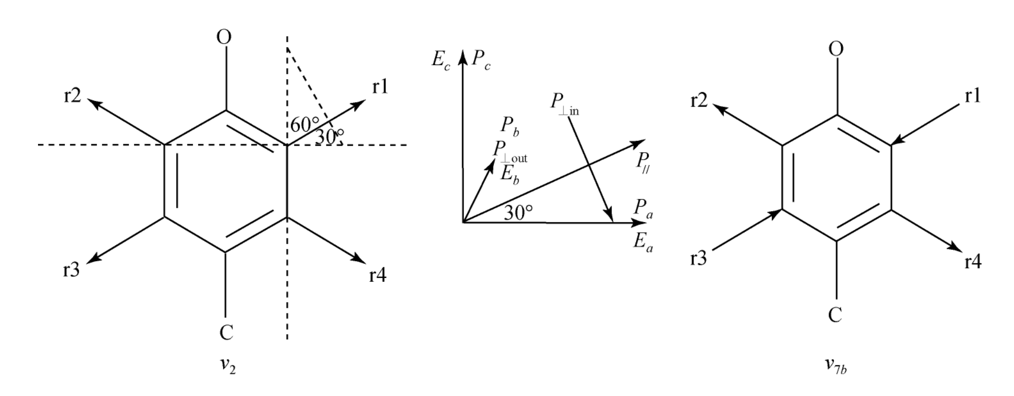


图 8. S1　ν_2（左）和 ν_{7b}（右）简正振动模式示意图

中间小图定义了分子坐标系（a，b，c）。（E_a，E_b，E_c）是外部电场。（$P_{/\!/}$，$P_{\perp in}$，$P_{\perp out}$）是单键拉曼极化率引起的分子诱导偶极矩，（P_a，P_b，P_c）是同一分子诱导偶极矩投影到（a，b，c）坐标系下。a，b，c 轴分别与 E_a，E_b，E_c 方向一致

经允许引自：*J. Phys. Chem. B*，2009，113：12944-12951. Copyright 2009 American Chemical Society

Whiffen 计算了苯环上 C—H 单键三个对角化的拉曼极化率的张量分量，沿着 C—H 单键的为 2.6Å^2，垂直于 C—H 单键但在苯环面内的为 1.2Å^2，垂直于苯环平面的为 0.1Å^2[126]。因此有 $\alpha'_{/\!/}=2.6\ \text{Å}^2$，$\alpha'_{\perp in}=1.2\ \text{Å}^2$，$\alpha'_{\perp out}=0.1\ \text{Å}^2$。假定有一个外部电场 $\boldsymbol{E}(E_a,E_b,E_c)$ 作用于对位取代苯环的 4 个 C—H 键，产生了分子的极化，总诱导偶极矩为 $\boldsymbol{P}(P_a,P_b,P_c)$。对 C—H 单键 r1 来说，产生（$P^1_{/\!/}$，$P^1_{\perp in}$，$P^1_{\perp out}$）。

$$P^1_{/\!/}=\left(E_a\cos\frac{\pi}{6}+E_c\sin\frac{\pi}{6}\right)\cdot\alpha_{/\!/}$$

$$P^1_{\perp in}=\left(E_a\sin\frac{\pi}{6}-E_c\cos\frac{\pi}{6}\right)\cdot\alpha_{\perp in}$$

$$P^1_{\perp out}=E_b\cdot\alpha_{\perp out}$$

将（$P^1_{/\!/}$，$P^1_{\perp in}$，$P^1_{\perp out}$）投影到（a，b，c）坐标系下，有

$$P^1_a=P^1_{/\!/}\cos\frac{\pi}{6}+P^1_{\perp in}\sin\frac{\pi}{6}$$

$$=E_a\left(\alpha_{/\!/}\cos^2\frac{\pi}{6}+\alpha_{\perp in}\sin^2\frac{\pi}{6}\right)+E_c\sin\frac{\pi}{6}\cos\frac{\pi}{6}(\alpha_{/\!/}-\alpha_{\perp in})$$

$$P^1_b=P^1_{\perp out}=E_b\cdot\alpha_{\perp out}$$

$$P_c^1 = P_{/\!/}^1 \sin\frac{\pi}{6} + P_{\perp\,\text{in}}^1 \cos\frac{\pi}{6}$$

$$= E_a \sin\frac{\pi}{6}\cos\frac{\pi}{6}(\alpha_{/\!/} - \alpha_{\perp\,\text{in}}) + E_c\left(\alpha_{/\!/}\sin^2\frac{\pi}{6} + \alpha_{\perp\,\text{in}}\cos^2\frac{\pi}{6}\right)$$

对 C—H 单键 r2，有

$$P_{/\!/}^2 = \left(-E_a\cos\frac{\pi}{6} + E_c\sin\frac{\pi}{6}\right)\cdot \alpha_{/\!/}$$

$$P_{\perp\,\text{in}}^2 = \left(-E_a\sin\frac{\pi}{6} - E_c\cos\frac{\pi}{6}\right)\cdot \alpha_{\perp\,\text{in}}$$

$$P_{\perp\,\text{out}}^2 = -E_b\cdot \alpha_{\perp\,\text{out}}$$

投影到（a，b，c）坐标系，有

$$P_a^2 = -P_{/\!/}^2\cos\frac{\pi}{6} - P_{\perp\,\text{in}}^2\sin\frac{\pi}{6}$$

$$= E_a\left(\alpha_{/\!/}\cos^2\frac{\pi}{6} + \alpha_{\perp\,\text{in}}\sin^2\frac{\pi}{6}\right) + E_c\sin\frac{\pi}{6}\cos\frac{\pi}{6}(\alpha_{\perp\,\text{in}} - \alpha_{/\!/})$$

$$P_b^2 = P_{\perp\,\text{out}}^2 = -E_b\cdot \alpha_{\perp\,\text{out}}$$

$$P_c^2 = P_{/\!/}^2\sin\frac{\pi}{6} - P_{\perp\,\text{in}}^2\cos\frac{\pi}{6}$$

$$= E_a\sin\frac{\pi}{6}\cos\frac{\pi}{6}(\alpha_{\perp\,\text{in}} - \alpha_{/\!/}) + E_c\left(\alpha_{/\!/}\sin^2\frac{\pi}{6} + \alpha_{\perp\,\text{in}}\cos^2\frac{\pi}{6}\right)$$

对 C—H 单键 r3，有

$$P_{/\!/}^3 = \left(-E_a\cos\frac{\pi}{6} - E_c\sin\frac{\pi}{6}\right)\cdot \alpha_{/\!/}$$

$$P_{\perp\,\text{in}}^3 = \left(E_a\sin\frac{\pi}{6} - E_c\cos\frac{\pi}{6}\right)\cdot \alpha_{\perp\,\text{in}}$$

$$P_{\perp\,\text{out}}^3 = -E_b\cdot \alpha_{\perp\,\text{out}}$$

投影到（a，b，c）坐标系，有

$$P_a^3 = -P_{/\!/}^3\cos\frac{\pi}{6} + P_{\perp\,\text{in}}^2\sin\frac{\pi}{6}$$

$$= E_a\left(\alpha_{/\!/}\cos^2\frac{\pi}{6} + \alpha_{\perp\,\text{in}}\sin^2\frac{\pi}{6}\right) + E_c\sin\frac{\pi}{6}\cos\frac{\pi}{6}(\alpha_{/\!/} - \alpha_{\perp\,\text{in}})$$

$$P_b^3 = P_{\perp\,\text{out}}^3 = -E_b\cdot \alpha_{\perp\,\text{out}}$$

$$P_c^3 = -P_{/\!/}^3\sin\frac{\pi}{6} - P_{\perp\,\text{in}}^3\cos\frac{\pi}{6}$$

$$= E_a\sin\frac{\pi}{6}\cos\frac{\pi}{6}(\alpha_{/\!/} - \alpha_{\perp\,\text{in}}) + E_c\left(\alpha_{/\!/}\sin^2\frac{\pi}{6} + \alpha_{\perp\,\text{in}}\cos^2\frac{\pi}{6}\right)$$

对 C—H 单键 r4，有

$$P_{/\!/}^4 = \left(E_a\cos\frac{\pi}{6} - E_c\sin\frac{\pi}{6}\right)\cdot \alpha_{/\!/}$$

$$P_{\perp \text{in}}^4 = \left(-E_a\sin\frac{\pi}{6} - E_c\cos\frac{\pi}{6}\right)\cdot \alpha_{\perp \text{in}}$$

$$P_{\perp \text{out}}^4 = E_b\cdot \alpha_{\perp \text{out}}$$

投影到（a，b，c）坐标系，有

$$P_a^4 = P_{/\!/}^4\cos\frac{\pi}{6} - P_{\perp \text{in}}^4\sin\frac{\pi}{6}$$

$$= E_a\left(\alpha_{/\!/}\cos^2\frac{\pi}{6} + \alpha_{\perp \text{in}}\sin^2\frac{\pi}{6}\right) + E_c\sin\frac{\pi}{6}\cos\frac{\pi}{6}(\alpha_{\perp \text{in}} - \alpha_{/\!/})$$

$$P_b^4 = P_{\perp \text{out}}^4 = E_b\cdot \alpha_{\perp \text{out}}$$

$$P_c^4 = -P_{/\!/}^4\sin\frac{\pi}{6} - P_{\perp \text{in}}^4\cos\frac{\pi}{6}$$

$$= E_a\sin\frac{\pi}{6}\cos\frac{\pi}{6}(\alpha_{\perp \text{in}} - \alpha_{/\!/}) + E_c\left(\alpha_{/\!/}\sin^2\frac{\pi}{6} + \alpha_{\perp \text{in}}\cos^2\frac{\pi}{6}\right)$$

因此有

$$P_a = P_a^1 + P_a^2 + P_a^3 + P_a^4 = 4E_a\left(\alpha_{/\!/}\cos^2\frac{\pi}{6} + \alpha_{\perp \text{in}}\sin^2\frac{\pi}{6}\right)$$

$$P_b = 0$$

$$P_c = P_c^1 + P_c^2 + P_c^3 + P_c^4 = 4E_c\left(\alpha_{/\!/}\sin^2\frac{\pi}{6} + \alpha_{\perp \text{in}}\cos^2\frac{\pi}{6}\right)$$

基于关系：$P_A = \sum_B \alpha_{AB}E_B(A,B = a,b,c)$，有

$$\alpha_{aa} = 4\left(\alpha_{/\!/}\cos^2\frac{\pi}{6} + \alpha_{\perp \text{in}}\sin^2\frac{\pi}{6}\right)$$

$$\alpha_{cc} = 4\left(\alpha_{/\!/}\sin^2\frac{\pi}{6} + \alpha_{\perp \text{in}}\cos^2\frac{\pi}{6}\right)$$

$$\alpha_{ab} = \alpha_{ac} = \alpha_{ba} = \alpha_{bb} = \alpha_{bc} = \alpha_{ca} = \alpha_{cb} = 0$$

由于$\alpha_{\perp \text{out}}$很小，$\alpha_{bb}$在实际计算时有时可以忽略不计，所以对 ν_2 振动模式，拉曼极化率张量分量只有 α_{aa} 和 α_{cc} 不为0。假定对位取代苯环的邻位和间位 C—H 键的红外跃迁偶极矩不同，μ_{ortho}对应于 r1 和 r2，μ_{meta}对应于 r3 和 r4，对 ν_2振动模式来说，只有 $\mu_{c,\nu_2} = 2(\mu_{ortho} - \mu_{meta})\sin\frac{\pi}{6}$不为0。因此对位取代苯环 ν_2振动模式只有 β_{aac,ν_2} 和 β_{ccc,ν_2} 两个一阶分子超极化率张量分量不为0，其比值为

$$\frac{\beta_{ccc,\nu_2}}{\beta_{aac,\nu_2}} = \frac{\alpha'_{/\!/}\sin^2\frac{\pi}{6} + \alpha'_{\perp \text{in}}\cos^2\frac{\pi}{6}}{\alpha'_{/\!/}\cos^2\frac{\pi}{6} + \alpha'_{\perp \text{in}}\sin^2\frac{\pi}{6}} = \frac{2.6\sin^2\frac{\pi}{6} + 1.2\cos^2\frac{\pi}{6}}{2.6\cos^2\frac{\pi}{6} + 1.2\sin^2\frac{\pi}{6}} = 0.69$$

我们可以对 ν_{7b} 简正振动模式进行同样的处理，有

$$P_a = P_a^1 + P_a^2 + P_a^3 + P_a^4 = 4E_c \sin\frac{\pi}{6}\cos\frac{\pi}{6}(\alpha_{/\!/} - \alpha_{\perp \text{in}})$$

$$P_b = 0$$

$$P_c = P_c^1 + P_c^2 + P_c^3 + P_c^4 = 4E_a \sin\frac{\pi}{6}\cos\frac{\pi}{6}(\alpha_{/\!/} - \alpha_{\perp \text{in}})$$

对 ν_{7b} 简正振动模式，有两个拉曼极化率张量分量不为0，即

$$\alpha_{ac} = \alpha_{ca} = 4\sin\frac{\pi}{6}\cos\frac{\pi}{6}(\alpha_{\perp \text{in}} - \alpha_{/\!/})$$

ν_{7b} 模式的红外跃迁偶极矩只有 $\mu_{a,\nu_{7b}} = -2(\mu_{ortho} - \mu_{meta})\cos\frac{\pi}{6}$ 不为0。因此对位取代苯环的 ν_{7b} 简正振动模式有两个一阶分子超极化率张量分量不为0，$\beta_{aca,\nu_{7b}} = \beta_{caa,\nu_{7b}}$。

这样可以得到 ν_2 和 ν_{7b} 简正振动模式的分子超极化率张量分量的比值：

$$\frac{\beta_{aca,\nu_{7b}}}{\beta_{aac,\nu_2}} = \frac{\alpha'_{ac,\nu_{7b}}}{\alpha'_{aa,\nu_2}} \cdot \frac{\mu'_{c,\nu_{7b}}}{\mu'_{c,\nu_2}}$$

$$= \frac{\sin\frac{\pi}{6}\cos\frac{\pi}{6}(\alpha'_{\perp \text{in}} - \alpha'_{/\!/})}{(\alpha'_{/\!/}\cos^2\frac{\pi}{6} + \alpha'_{\perp \text{in}}\sin^2\frac{\pi}{6})} \cdot \frac{-(\mu'_{ortho} - \mu'_{meta})\cos\frac{\pi}{6}}{(\mu'_{ortho} - \mu'_{meta})\sin\frac{\pi}{6}}$$

$$= \frac{\cos^2\frac{\pi}{6}(1.2 - 2.6)}{-(2.6\cos^2\frac{\pi}{6} + 1.2\sin^2\frac{\pi}{6})} = \frac{4.2}{9} = 0.47$$

计算得到的比值与 Duffy 等得到的相似[112]。

附录 B　空气/聚甲基丙烯酸甲酯/银体系菲涅耳系数的计算

如图 8. S2 所示的实验体系“空气/PMMA/银”有两个界面：空气/PMMA 和 PMMA/银。在两个界面之间入射光与和频光会来回多次反射。媒质 1、2 和 3 分

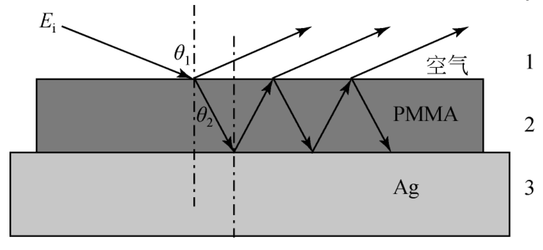


图 8. S2　空气/聚甲基丙烯酸甲酯/银体系结构示意图（两个界面之间多次反射可以发生）

经允许引自：*Macromolecules*，2008，41：8770－8777. Copyright 2008 American Chemical Society

别代表空气、PMMA 和银。θ_1 是光在空气中的入射角，θ_2 是光在 PMMA 薄膜中的折射角。

当只考虑一层界面的反射和透射系数时，对 p-偏振光和 s-偏振光来说，有

$$r_{12}^{p}=\frac{E_{r}^{p}}{E_{i}^{p}}=\frac{n_2\cos\theta_1-n_1\cos\theta_2}{n_2\cos\theta_1+n_1\cos\theta_2}$$

$$t_{12}^{p}=\frac{2n_1\cos\theta_1}{n_2\cos\theta_1+n_1\cos\theta_2}$$

$$r_{12}^{s}=\frac{n_1\cos\theta_1-n_2\cos\theta_2}{n_1\cos\theta_1+n_2\cos\theta_2}$$

$$t_{12}^{s}=\frac{2n_1\cos\theta_1}{n_1\cos\theta_1+n_2\cos\theta_2}$$

式中：r_{12}^{p}为 p-偏振光反射系数；t_{12}^{p}为 p-偏振光透射系数；r_{12}^{s}为 s-偏振光反射系数；t_{12}^{s}为 s-偏振光透射系数；E_{r}^{p} 为反射的光电场强度；E_{i}^{p} 为入射的光电场强度；n_1 和 n_2 分别是空气和 PMMA 薄膜的折射率。首先我们考虑在 PMMA/空气界面上，总的透射系数为

$$t^{p}=\frac{t_{12}^{p}}{1+r_{12}^{p}r_{23}^{p}e^{2i\beta}}$$

$$t^{s}=\frac{t_{12}^{s}}{1+r_{12}^{s}r_{23}^{s}e^{2i\beta}}$$

式中：$\beta=\frac{2\pi}{\lambda_0}n_2d\cos\theta_2$，$d$ 为薄膜厚度；i 为虚数单位。

如果我们定义入射光的光电场为 $E(\omega)|_{laser}$，在 PMMA/空气界面上的光电场为 $E(\omega)|_{surface}$，则在 PMMA/空气界面上的菲涅耳系数为[127,128]

$$L_{xx}^{surface}(\omega)=\frac{E_x(\omega)|_{surface}}{E_x(\omega)|_{laser}}=t^{p}(1-r_{23}^{p}e^{2i\beta})\frac{\cos(\theta_2)}{\cos(\theta_1)}$$

$$L_{yy}^{surface}(\omega)=\frac{E_y(\omega)|_{surface}}{E_y(\omega)|_{laser}}=t^{s}(1+r_{23}^{s}e^{2i\beta})$$

$$L_{zz}^{surface}(\omega)=\frac{E_z(\omega)|_{surface}}{E_z(\omega)|_{laser}}=t^{p}(1+r_{23}^{p}e^{2i\beta})\frac{n_1n_2}{n_{sur}^{2}}$$

式中：n_{sur}为 PMMA/空气界面处 PMMA 界面层的折射率。上述菲涅耳系数的计算针对反射式的和频光谱设置，既适用于入射光也适用于和频光[129]。同样我们可以得到 PMMA/银界面的菲涅耳系数

$$L_{xx}^{interface}(\omega)=\frac{E_x(\omega)|_{interface}}{E_x(\omega)|_{laser}}=t^{p}e^{i\beta}(1-r_{23}^{p})\frac{\cos(\theta_2)}{\cos(\theta_1)}$$

$$L_{yy}^{interface}(\omega)=\frac{E_y(\omega)|_{interface}}{E_y(\omega)|_{laser}}=t^{s}e^{i\beta}(1+r_{23}^{s})$$

$$L_{zz}^{\text{interface}}(\omega)=\frac{E_z(\omega)|_{\text{interface}}}{E_z(\omega)|_{\text{laser}}}=t^{\text{p}}\text{e}^{\text{i}\beta}(1+r_{23}^{\text{p}})\frac{n_1n_2}{n_{\text{int}}^2}$$

式中：n_{int}为 PMMA/银界面处 PMMA 界面层的折射率。当使用 ssp 偏振组合时，表/界面的有效二阶非线性极化率则可以写成

$$\chi_{\text{eff,ssp}}^{(2)\text{surface}}=L_{yy}^{\text{surface}}(\omega)L_{yy}^{\text{surface}}(\omega_1)L_{zz}^{\text{surface}}(\omega_2)\sin\beta_2\chi_{yyz}^{\text{surface}}$$

$$\chi_{\text{eff,ssp}}^{(2)\text{interface}}=L_{yy}^{\text{interface}}(\omega)L_{yy}^{\text{interface}}(\omega_1)L_{zz}^{\text{interface}}(\omega_2)\sin\beta_2\chi_{yyz}$$

式中：β_2 为在 PMMA 表面的红外入射角。

因此总的和频输出信号为

$$I(\omega,\text{total})=C\left|\chi_{\text{eff,ssp}}^{(2)\text{surface}}+\chi_{\text{eff,ssp}}^{(2)\text{interface}}+\chi_{\text{NR}}\text{e}^{\text{i}\phi}\right|^2$$

χ_{NR} 是非共振项。如果我们定义两个绝对值为

$$F_{yyz}^{\text{surface}}=\left|L_{yy}^{\text{surface}}(\omega)L_{yy}^{\text{surface}}(\omega_1)L_{zz}^{\text{surface}}(\omega_2)\sin\beta_2\right|$$

$$F_{yyz}^{\text{interface}}=\left|L_{yy}^{\text{interface}}(\omega)L_{yy}^{\text{interface}}(\omega_1)L_{zz}^{\text{interface}}(\omega_2)\sin\beta_2\right|$$

则和频输出信号可简化为

$$I(\omega)=C\left|F_{yyz}^{\text{surface}}\chi_{yyz}^{\text{surface}}\text{e}^{\text{i}\varphi}+F_{yyz}^{\text{interface}}\chi_{yyz}^{\text{interface}}+\chi_{\text{NR}}\text{e}^{\text{i}\phi}\right|^2$$

式中：φ 和 ϕ 分别为表面/界面之间的相位差和非共振项/界面之间的相位差。

附录 C　空气/熔融二氧化硅片/聚丙烯酸甲酯/银体系菲涅耳系数的计算

如图 8. S3 所示，二氧化硅/PMA 和 PMA/银界面上的 PMA 层都会对 SFG 共振信号有贡献。对夹心在二氧化硅（介质 1）和银（介质 3）之间的 PMA 薄膜（介质 2），将入射光投影在表/界面坐标系的 x、y、z 方向上，可以得到二氧化硅/PMA 界面的对角化的菲涅耳系数[127-129]：

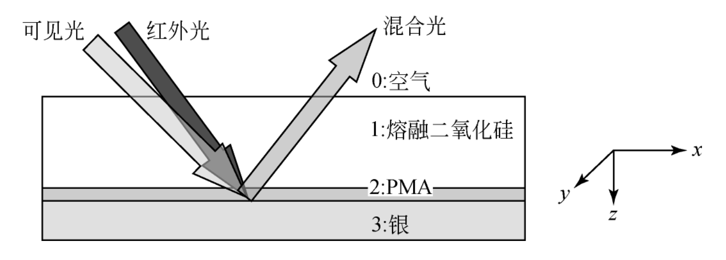


图 8. S3　和频振动光谱应用于二氧化硅片/聚丙烯酸甲酯薄膜/银夹心结构示意图

经允许引自：*Macromolecules*，2009，42：9052－9057. Copyright 2009 American Chemical Society

$$L_{xx}^{SiO_2/PMA}(\omega) = t^{p}(1 - r_{23}^{p}e^{2i\beta})\frac{\cos(\theta_2)}{\cos(\theta_1)}$$

$$L_{yy}^{SiO_2/PMA}(\omega) = t^{s}(1 + r_{23}^{s}e^{2i\beta})$$

$$L_{zz}^{SiO_2/PMA}(\omega) = t^{p}(1 + r_{23}^{p}e^{2i\beta})\frac{n_1 n_2}{n_{SiO_2/PMA}^2}$$

式中：ω 为入射光的频率；t^p 和 t^s 分别为在二氧化硅/PMA 界面上 p-偏振光和 s-偏振光的总的透射系数；r_{23} 为在 PMA/银界面上的线性反射系数；β 为入射光在 PMA 薄膜中从 SiO_2/PMA 界面到 PMA/Ag 界面传播引起的相位差；θ_1 和 θ_2 分别为入射光在二氧化硅和 PMA 中的入射角；n_1 和 n_2 分别为二氧化硅和 PMA 的折射率；$n_{SiO_2/PMA}$ 为在二氧化硅/PMA 界面上 PMA 界面层的折射率。

$$t^{p} = \frac{t_{12}^{p}}{1 + r_{12}^{p}r_{23}^{p}e^{2i\beta}}$$

$$t^{s} = \frac{t_{12}^{s}}{1 + r_{12}^{s}r_{23}^{s}e^{2i\beta}}$$

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda_0}n_2 d\cos\theta_2$$

对 PMA/银界面，有

$$L_{xx}^{PMA/Ag}(\omega) = t^{p}e^{i\beta}(1 - r_{23}^{p})\frac{\cos(\theta_2)}{\cos(\theta_1)}$$

$$L_{yy}^{PMA/Ag}(\omega) = t^{s}e^{i\beta}(1 + r_{23}^{s})$$

$$L_{zz}^{PMA/Ag}(\omega) = t^{p}e^{i\beta}(1 + r_{23}^{p})\frac{n_1 n_2}{n_{PMA/Ag}^2}$$

式中：$n_{PMA/Ag}$ 为在 PMA/银界面上 PMA 界面层的折射率。对于入射光和出射的和频光，这些公式都适用[129]。

除此以外，还要考虑在空气/二氧化硅界面上对入射光和出射的和频光的线性菲涅耳系数，这样就可以得到总的菲涅耳系数。例如，对 ssp 偏振组合而言，有

$$F_{yyz}^{SiO_2/PMA} = L_{yy}^{SiO_2/PMA}(\omega)\cdot t_{s}^{10}(\omega)\cdot L_{yy}^{SiO_2/PMA}(\omega_1)\cdot t_{s}^{01}(\omega_1)\cdot L_{zz}^{SiO_2/PMA}(\omega_2)\cdot t_{p}^{01}(\omega_1)\cdot \sin\theta_1^{infrared}$$

$$F_{yyz}^{PMA/Ag} = L_{yy}^{PMA/Ag}(\omega)\cdot t_{s}^{10}(\omega)\cdot L_{yy}^{PMA/Ag}(\omega_1)\cdot t_{s}^{01}(\omega_1)\cdot L_{zz}^{PMA/Ag}(\omega_2)\cdot t_{p}^{01}(\omega_1)\cdot \sin\theta_1^{infrared}$$

参 考 文 献

[1] Hunt J H, Guyot-Sionnest P, Shen Y R. Chem Phys Lett, 1987, 133: 189-192.
[2] Guyot-Sionnest P, Hunt J H, Shen Y R. Phys Rev Lett, 1987, 59: 1597-1600.

[3] Zhu X D, Suhr H, Shen Y R. Phys Rev B, 1987, 35: 3047-3050.
[4] Shen Y R. The Principles of Nonlinear Optics. New York: Wiley, 1984.
[5] Chen Z, Shen Y R, Somorjai G A. Ann Rev Phys Chem, 2002, 53: 437-465.
[6] Wei X, Zhuang X, Hong S-C, Goto T, Shen Y R. Phys Rev Lett, 1999, 82: 4256-4259.
[7] Wei X, Hong S-C, Zhuang X, Goto T, Shen Y R. Phys Rev E, 2000, 62: 5160-5172.
[8] Shen Y R. Annu Rev Phys Chem, 1989, 40: 327-350.
[9] Shen Y R. Nature, 1989, 337: 519-525.
[10] Chen Z. Polym Intern, 2006, 65: 577-587.
[11] Miranda P B, Shen Y R. J Phys Chem B, 1999, 103: 3292-3307.
[12] Bain C D. J Chem Soc Fraday Trans, 1995, 91: 1281-1296.
[13] Eisenthal K B. Chem Rev, 1996, 96: 1343-1360.
[14] Chen Z, Gracias D H, Somorjai G A. Appl Phys B: Lasers and Optics, 1999, 68: 549-557.
[15] Shultz M J, Schnitzer C, Simonelli D, Baldelli S. Int Rev Phys Chem, 2000, 19: 123-153.
[16] Kim J, Cremer P S. J Am Chem Soc, 2000, 122: 12371-12372.
[17] Zhuang X, Miranda P B, Kim D; Shen Y R. Phys Rev B, 1999, 59: 12632-12640 .
[18] Hirose C, Akamatsu N, Domen K. Appl Spectrosc, 1992, 46: 1051-1072.
[19] Hirose C K, Akamatsu N, Domen K. J Chem Phys, 1992, 96: 997-1004.
[20] Simpson G J, Rowlen L K. J Am Chem Soc, 1999, 121: 2635-2636.
[21] Zhang D, Shen Y R, Somorjai G A. Chem Phys Lett, 1997, 281: 394-400.
[22] Gracias D H, Chen Z, Shen Y R, Somorjai G A. Acc Chem Res, 1999, 32: 930-940.
[23] Opdahl A, Phillips R A, Somorjai G A. J Phys Chem B, 2002, 106: 5212-5220.
[24] Wang J, Chen C, Buck S M, Chen Z. J Phys Chem B, 2001, 105: 12118-12125.
[25] Wang J, Paszti Z, Even M A, Chen Z. J Am Chem Soc, 2002, 124: 7016-7023.
[26] Wang J, Woodcock S E, Buck S M, Chen C, Chen Z. J Am Chem Soc, 2001, 123: 9470-9471.
[27] Chen C; Loch C L, Wang J, Chen Z. J Phys Chem B, 2003, 107: 10440-10445.
[28] Chen C, Wang J, Loch C L, Ahn D, Chen Z. J Am Chem Soc, 2004, 126: 1174-1179.
[29] Loch C L, Ahn D, Chen C, Wang J, Chen Z. Langmuir, 2004, 20: 5467-5473.
[30] Loch C L; Ahn D, Chen Z. J Phys Chem B, 2006, 110: 914-918.
[31] Loch C L, Ahn D, Vázquez A V, Chen Z. J Colloid Interf Sci, 2007, 308: 170-175.
[32] Li G, Ye S, Morita S, Nishida T, Osawa M. J Am Chem Soc, 2004, 126: 12198-12199.
[33] Yang C S-C, Wilson P T, Richter L J. Macromolecules, 2004, 37: 7742-7746.
[34] Lu X, Han J, Shephard N, Rhodes S, Martin A D, Li D, Xue G, Chen Z. J Phys Chem B, 2009, 113: 12944-12951.
[35] Gautam K S, Schwab A D, Dhinojwala A, Zhang D, Dougal S M, Yeganeh M S. Phys Rev Lett, 2000, 85: 3854-3857.
[36] Harp G P, Gautam K S, Dhinojwala A. J Am Chem Soc, 2002, 124: 7908-7909.
[37] Briggman K A, Stephenson J C, Wallace W E, Richter L J. J. Phys Chem B, 2001, 105:

2785-2791.

[38] Wilson P T, Briggman K A, Wallace W E, Stephenson J C, Richter L. J Appl Phys Lett, 2002, 80: 3084-3086.

[39] Wilson P T, Richter L J, Wallace W E, Briggman K A, Stephenson J C. Chem Phys Lett, 2002, 363: 161-168.

[40] Chen C, Wang J, Even M A, Chen Z. Macromolecules, 2002, 35: 8093-8097.

[41] Chen C, Even M A, Wang J, Chen Z. Macromolecules, 2002, 35: 9130-9135.

[42] Chen C, Even M A, Chen Z. Macromolecules, 2003, 36: 4478-4494.

[43] Even M A, Chen C, Wang J, Chen Z. Macromolecules, 2006, 39: 9396-9401.

[44] Ye S, Morita S, Li G, Noda H, Tanaka M, Uosaki K, Osawa M. Macromolecules, 2003, 36: 5694-5703.

[45] Kweskin S J, Komvopoulos K, Somorjai G A. Langmuir, 2005, 21: 3647-3652.

[46] Kweskin S J, Komvopoulos K, Somorjai G A. J Phys Chem B, 2005, 109: 23415-23418.

[47] Lu X, Shephard N, Han J, Xue G, Chen Z. Macromolecules, 2008, 41: 8770-8777.

[48] Lu X, Li D, Han J, Shephard N, Rhodes S, Xue G, Chen Z. Macromolecules, 2009, 42: 9052-9057.

[49] Ward R N, Davies P B, Bain C D. J Phys Chem, 1993, 97: 7141-7143.

[50] Vázquez AV, Shephard N E, Steinecker CL, Ahn D, Spanninga S, Chen Z. J Colloid Interf Sci, 2009, 331: 408-416.

[51] Gracias D H, Zhang D, Lianos L, Ibach W, Shen Y R, Somorjai G A. Chem Phys, 1999, 245: 277-284.

[52] Zhang C, Hong S-C, Ji N, Wang Y-P, Wei K-H, Shen Y R. Macromolecules, 2003, 36: 3303-3306.

[53] Gautam K S, Dhinojwala A. Phys Rev Lett, 2002, 88: 145501.

[54] Harp G P, Rangwalla H, Yeganeh M S, Dhinojwala A. J Am Chem Soc, 2003, 125: 11283-11290.

[55] Rangwalla H, Dhinojwala A. J Adhes, 2004, 80: 37-59.

[56] Li Q, Hua R, Cheah I J, Chou K C. J Phys Chem B, 2008, 112: 694-697.

[57] Somorjai G A. Chem Rev, 1996, 96: 1223-1235.

[58] Somorjai G A, Chou K C, Yang M. J Surf Sci Nanotech, 2004, 2: 106-118.

[59] Somorjai G A, Rupprechter G. J Phys Chem B, 1999, 103: 1623-1638.

[60] Baldelli S, Markovic N, Ross P, Shen Y-R, Somorjai G A. J Phys Chem B, 1999, 103: 8920-8925.

[61] Baldelli S, Eppler A S, Anderson E, Shen Y-R, Somorjai G A. J Chem Phys, 2000, 113: 5432-5438.

[62] Somorjai G A. J Phys Chem B, 2000, 104: 2969-2979.

[63] Yang M, Somorjai G A. J Am Chem Soc, 2004, 126: 7698-7708.

[64] Yang M, Somorjai G A. J Am Chem Soc, 2003, 125: 11131-11135.

[65] Yang M, Somorjai G A. J Phys Chem B, 2004, 108: 4405-4410.
[66] Kliewer C J, Bieri M, Somorjai G A. J Phys Chem C, 2008, 112: 11373-11378.
[67] Bratlie K M, Komvopoulos K, Somorjai G A. J Phys Chem C, 2008, 112: 11865-11868.
[68] Wang J, Buck S M, Chen Z. J Phys Chem B, 2002, 106: 11666-11672.
[69] Wang J, Buck S M, Chen Z. Analyst, 2003, 128: 773-778.
[70] Wang J, Clarke M L, Zhang Y, Chen X, Chen Z. Langmuir, 2003, 19: 7862-7866.
[71] Wang J, Even M A, Chen X, Schmaier A H, Waite J H, Chen Z. J Am Chem Soc, 2003, 125: 9914-9915.
[72] Chen X, Wang J, Sniadecki J J, Even M A Chen Z. Langmuir, 2005, 21: 2262-2264.
[73] Chen X, Clarke M L, Wang J, Chen Z. Intern J Mod Phys B, 2005, 19: 691-713.
[74] Wang J, Chen X, Clarke M, Chen Z. Proc Natl Acad Sci USA, 2005, 4978-4983.
[75] Clarke M L, Wang J, Chen Z. J Phys Chem B, 2005, 109: 22027-22035.
[76] Chen X, Tang H, Even M A, Wang J, Tew G N, Chen Z. J Am Chem Soc, 2006, 128: 2711-2714.
[77] Wang J, Chen X, Clarke M L, Chen Z. J Phys Chem B, 2006, 110: 5017-5024.
[78] Chen X, Chen Z. Biochim Biophys Acta, 2006, 1758: 1257-1273.
[79] Anderson N A, Richter L J, Stephenson J C, Briggman K A. Langmuir, 2006, 22: 8333-8336.
[80] Chen X, Wang J, Boughton A P, Kristalyn C B, Chen Z. J Am Chem Soc, 2007, 129: 1420-1427.
[81] Anderson N A, Richter L J, Stephenson J C, Briggman K A. J Am Chem Soc, 2007, 129: 2094-2100.
[82] Chen X, Wang J, Paszti Z, Wang F, Schrauben J N, Tarabara V V, Schmaier A H, Chen Z. Anal Bioanal Chem, 2007, 388: 65-72.
[83] Chen X, Wang J, Kristalyn C B, Chen Z. Biophys J, 2007, 93: 866-875.
[84] Chen X, Boughton A P, Tesmer J J G, Chen Z. J Am Chem Soc, 2007, 129: 12658-12659.
[85] Ye S, McClelland A, Majumdar P, Stafslien S, Daniels J, Chisholm B, Chen Z. Langmuir, 2008, 24: 9686-9694.
[86] Bain C D, Davies P B, Ong T H, Ward R N, Brown M A. Langmuir, 1991, 7: 1563-1566.
[87] Watanabe N, Yamamoto H, Wada A, Domen K, Hirose C, Ohtake T, Mino N. Spectrochimica Acta, 1994, 50A: 1529-1537.
[88] Himmelhaus M, Eisert F, Buck M, Grunze M. J Phys Chem B, 2000, 104: 576-584.
[89] Yang C S- C, Richter L J, Stephenson J C, Briggman K A. Langmuir, 2002, 18: 7549-7556.
[90] Dreesen L, Humbert C, Celebi M, Lemaire J J, Mani A A, Thiry P A, Peremans A. Appl Phys B: Lasers and Optics, 2002, 74: 621-625.
[91] Hacker C A, Batteas J D, Garno J C, Marquez M, Richter C A, Richter L J, van Zee R D, Zangmeister C D. Langmuir, 2004, 20: 6195-6205.

[92] Richter L J, Yang C S-C, Wilson P T, Hacker C A, van Zee R D, Stapleton J J, Allara D L. J Phys Chem B, 2004, 108: 12547-12559.

[93] Zhang H, Romero C, Baldelli S. J Phys Chem B, 2005, 109: 15520-15530.

[94] Cimatu K, Baldelli S. J Phys Chem B, 2006, 110: 1807-1813.

[95] Zhang H, Baldelli S. J Phys Chem B, 2006, 110: 24062-24069.

[96] Cimatu K, Baldelli S. J Phys Chem C, 2007, 111: 7137-7143.

[97] Shaw C K, Lagutchev A, Dlott D D, Gewirth A A. Anal Chem, 2009, 81: 1154-1161.

[98] Zhang D, Gutow J, Eisenthal K B. J Phys Chem, 1994, 98: 13729-13734.

[99] Conboy J C, Messmer M C, Walker R A, Richmond G L. Progr Colloid Polym Sci, 1997, 103: 10-20.

[100] Miranda P B, Shen Y R. J Phys Chem B, 1999, 103: 3292-3307.

[101] Wei X, Miranda P B, Zhang C, Shen Y R. Phys Rev B, 2002, 66: 085401.

[102] Richmond G L. Chem Rev, 2002, 102: 2693-2724.

[103] Lu R, Gan W, Wu B-H, Chen H, Wang H F. J Phys Chem B, 2004, 108: 7297-7306.

[104] Lu R, Gan W, Wu B-H, Zhang Z, Guo Y, Wang H F. J Phys Chem B, 2005, 109: 14118-14129.

[105] Wang H F, Gan W, Lu R, Rao Y, Wu B H. Int Rev Phys Chem, 2005, 24: 191-256.

[106] Chen H, Gan W, Wu B-H, Wu D, Zhang Z, Wang H F. Chem Phys Lett, 2005, 408: 284-289.

[107] Shen Y R, Ostroverkhov V. Chem Rev, 2006, 106: 1140-1154.

[108] Wu H, Cui Z-F, Wang H F. J Chem Phys, 2006, 125: 133203.

[109] Buch V, Tarbuck T, Richmond G L, Groenzin H, Li I, Schultz M J. J Chem Phys, 2007, 127: 204710.

[110] Zhang L, Tian C, Waychunas G A, Shen Y R. J Am Chem Soc, 2008, 130: 7686-7694.

[111] Sovago M, Campen R K, Wurpel G W H, Muller M, Bakker H J, Bonn M. Phys Rev Lett, 2008, 100: 173901.

[112] Duffy D C, Davies P B, Bain C D. J Phys Chem, 1995, 99: 15241-15246.

[113] Iimori T, Iwahashi T, Ishii H, Seki K, Ouchi Y, Ozawa R, Hamaguchi H, Kim D. Chem Phys Lett, 2004, 389: 321-326.

[114] Sung J, Jeon Y, Kim D, Iwahashi T, Iimori T, Seki K, Ouchi Y. Chem Phys Lett, 2005, 406: 495-500.

[115] Baldelli S. J Phys Chem B, 2003, 107: 6148-6152.

[116] Rivera-Rubero S, Baldelli S. J Am Chem Soc, 2004, 126: 11788-11789.

[117] Rivera-Rubero S, Baldelli S. J Phys Chem B, 2004, 108: 15133-15140.

[118] Baldelli S. J Phys Chem B, 2005, 109: 13049-13051.

[119] Aliaga C, Baldelli S. J Phys Chem B, 2007, 111: 9733-9740.

[120] Iimori T, Iwahashi T, Kanai K, Seki K, Sung J, Kim D, Hamaguchi H, Ouchi Y. J Phys Chem B, 2007, 111: 4860-4866.

[121] Baldelli S. Acc Chem Res，2008，41：421-431.
[122] Aliaga C，Baker G A，Baldelli S. J Phys Chem B，2008，112：1676-1684.
[123] Iwahashi T，Miyamae T，Kanai K，Seki K，Kim D，Ouchi Y. J Phys Chem B，2008，112：11936-11941.
[124] Jeon Y，Sung J，Bu W，Vaknin D，Ouchi Y，Kim D. J Phys Chem C，2008，112：19649-19654.
[125] Santos C S，Baldelli S. J Phys Chem B，2009，113：923-933.
[126] Whiffen D H. Proc Phys Soc，1956，69A：375-380.
[127] Wilk D，Johannsmann D，Stanners C，Shen Y R. Phys Rev B，1995，51：10057-10067.
[128] Shen Y R. Annu Rev Phys Chem，1989，40：327-350.
[129] Feller M B，Chen W，Shen Y R. Phys Rev A，1991，43：6778-6792.

缩　略　语

略语	中文全称	略语	中文全称
ABPBI	聚[2,5(6)-苯并咪唑]	PDBVT	聚（乙烯基对苯二甲酸二丁酯）
APP	无规聚丙烯	PE	聚乙烯
ATR	衰减全反射	PEG	聚氧化乙烯，聚乙二醇
BPE	联苯型环氧树脂	PES	聚硫化乙烯
BPP	联苯型苯酚树脂	PEtOX	聚（乙基噻啉）
CIPP	商用等规聚丙烯	PET	聚对苯二甲酸乙二醇酯
CLDPE	商用低密度聚乙烯	PIB	聚异丁烯
CP	交叉极化	PMA	聚丙烯酸甲酯
DCPD	双环戊二烯结构的环氧树脂	PMEA	聚丙烯酸甲氧基乙酯
DMA	动态力学分析仪	PMMA	聚甲基丙烯酸甲酯
DRS	漫反射光谱	PMPCS	聚(乙烯基对苯二甲酸二对甲氧基苯酯)
DSC	差示扫描量热仪	PNIPAM	聚（*N*,*N*-异丙基丙烯酰胺）
EMA	乙基丙烯酸甲酯	PP	聚丙烯
HETCOR	异核相关自旋扩散谱	PPBT	聚（对亚苯基苯并二噻唑）
IPP	等规聚丙烯	PPO	聚氧化丙烯
LCST	低临界溶解温度	PS	聚苯乙烯
LDPE	低密度聚乙烯	PS（OH）	含羟基的聚苯乙烯
MAD	多交换去偶	PVA	聚乙烯醇
MMA	甲基丙烯酸甲酯	PVC	聚氯乙烯
MMP	3-巯基丙甲酯	PVDC	聚偏氯乙烯
NET	无辐射能量转移荧光光谱，无辐射能量转移	PVF_2	聚偏二氟乙烯
PA	聚丙烯酸酯类	PVME	聚乙烯基甲基醚
PAN	聚丙烯腈	RAS	反射吸收光谱
PAS	光声光谱	SANS	小角中子散射
PBMA	聚甲基丙烯酸丁酯	TEM	透射电子显微镜
PBT	聚对苯二甲酸二丁酯	UHMWPE	超高相对分子质量聚乙烯
PCMW	外扰相关移动窗口	WAXS	广角 X 射线衍射